

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 45

MIT 153-ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG 1940 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

A-43

Inhalt von Band 45.

Heft 1.

Ausgegeben im November 1939.

Seite

<i>Walther Krauß und Hans Schuleit</i> , Über die katalytische Ammoniakoxydation bei kleinen Drucken an Platin und Legierungen des Platins mit Rhodium und Ruthenium. (Mit 3 Abbildungen im Text)	1
<i>Th. Dreisch und O. Kallscheuer</i> , Die Absorption anorganischer Farbsalzlösungen im nahen Ultrarot. (Mit 12 Abbildungen im Text)	19
<i>W. Rüdorff</i> , Kristallstruktur der Säureverbindungen des Graphits. (Mit 10 Abbildungen im Text)	42
<i>J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 107: Methylenderivate. (Mit 5 Abbildungen im Text)	69

Heft 2.

Ausgegeben im Dezember 1939.

<i>K. W. F. Kohlrausch und J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 108: Der spektrale Übergang $XY_4 \rightarrow XZ_4$; Berichtigung. (Mit 3 Abbildungen im Text)	93
<i>J. W. Breitenbach</i> , Über die Primärreaktion der thermischen Polymerisation des Styrols. (Eine Bemerkung zu der Arbeit von G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN: Die thermische Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln.) (Mit 2 Abbildungen im Text)	101
<i>G. V. Schulz, A. Dinglinger und E. Husemann</i> , Über die Primärreaktion der thermischen Polymerisation des Styrols. Eine Erwiderung zu der voranstehenden Bemerkung von BREITENBACH	105
<i>G. V. Schulz</i> , Erwiderung zu den Bemerkungen von BOISSONNAS und K. H. MEYER über die Arbeiten des Verfassers	110
<i>L. Küchler und H. Pick</i> , Eine Nachprüfung der Quantenausbeute der Hydrolyse von Monochloressigsäure	116
<i>Werner Kuhn, H. Dührkop und Hans Martin</i> , Anisotropie der Lichtabsorption gelöster Moleküle im elektrischen Feld. (Mit 10 Abbildungen im Text)	121
<i>Fritz Bandow</i> , Über die Absorptionsspektren organischer Stoffe in Phosphorsäure und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration. (Mit 4 Abbildungen im Text)	156
<i>O. Ballaus und J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 109: Pentaerythrit und verwandte Molekülformen. (Mit 2 Abbildungen im Text)	165
Berichtigung	174

Heft 3.

Ausgegeben im Januar 1940.

<i>A. Eucken und H. Krome</i> , Die Ausgestaltung der Wärmeleitfähigkeitsmethode zur Messung der Molwärme sehr verdünnter Gase durch gleichzeitige Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten. (Mit 13 Abbildungen im Text)	175
<i>E. Plötze und H. Person</i> , Die Kristallitorientierung in Fasercellulosen. (Mit 7 Abbildungen im Text)	193

IV

Inhalt von Band 45.

	Seite
<i>Heinz Dunken</i> , Über die stöchiometrische Assoziation von Dipolmolekülen in Lösungen. (Mit 4 Abbildungen im Text)	201
<i>Hans Götte</i> , Das Verhalten des Eisen(III)hydroxyds, untersucht nach der Emaniermethode. II. Mitteilung. Über den Einfluß geringer Mengen Kieselsäure. (Mit 8 Abbildungen im Text)	216
<i>K. W. F. Kohlrusch</i> und <i>J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 110: Stickstoffkörper XVII (Thioacetamid und Thioharnstoff). (Mit 2 Abbildungen im Text)	229
<i>J. Goubeau</i> , Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins. III. Das RAMAN-Spektrum des Hydrazins	237

Heft 4.

Ausgegeben im Februar 1940.

<i>K. W. F. Kohlrusch</i> und <i>A. W. Reitz</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 111: Gesättigte heterocyclische Verbindungen. (Mit 4 Abbildungen im Text)	249
<i>O. Ballaus</i> und <i>J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 112: Freie Drehbarkeit V (Isobutyl- und Propylenoxydderivate). (Mit 3 Abbildungen im Text)	272
<i>W. Jost</i> und <i>A. Widmann</i> , Über die Diffusion von Wasserstoff und von Deuterium in Palladium. II. (Mit 1 Abbildung im Text)	285
<i>Hans Sueß</i> , Chemische Prozesse beim Einfang von Neutronen durch Brom. Das Verhalten von Äthylbromid beim Radioaktivieren in der Gasphase und die Reaktion der gebildeten aktiven Bromteilchen mit Acetylen. (Mit 2 Abbildungen im Text)	297
<i>Hans Sueß</i> , Das Verhalten von Bromwasserstoff bei Bromkernprozessen. (Mit 2 Abbildungen im Text)	312
<i>Yin Lin Wang</i> , Über die Dipolmomente und innermolekulare Assoziation von mehrwertigen Alkoholen	323

Heft 5.

Ausgegeben im Februar 1940.

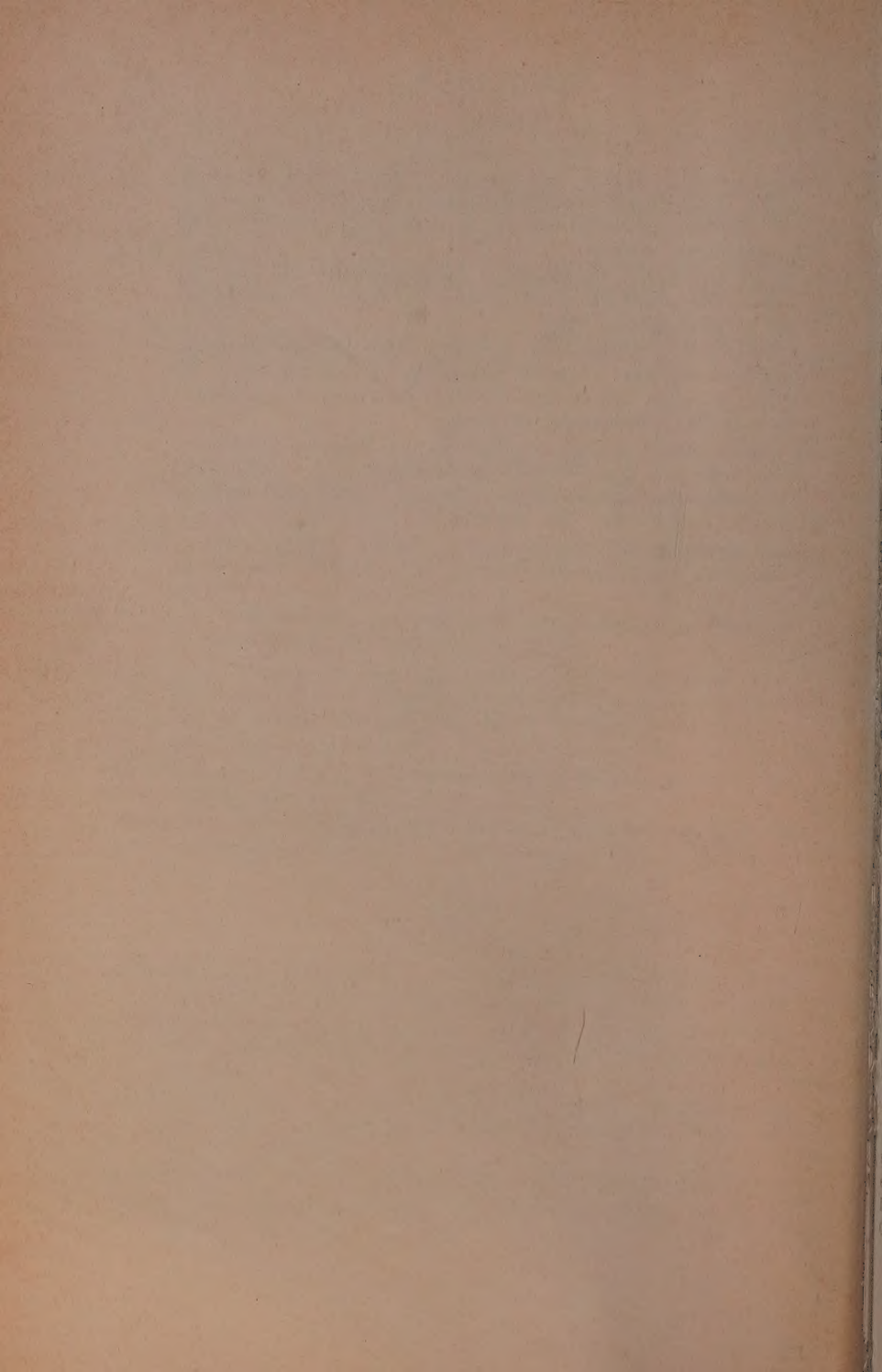
<i>G. Rädinger</i> und <i>H. Wittek</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 113: Freie Drehbarkeit VI: <i>n</i> - und <i>i</i> -Propyllderivate. (Mit 2 Abbildungen im Text)	329
<i>J. Wagner</i> , Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 114: Freie Drehbarkeit VII: Methylierte Methanderivate mit starrer Kette. (Mit 7 Abbildungen im Text)	341
<i>Kurt Ueberreiter</i> , Über das Einfrieren normaler Flüssigkeiten und Flüssigkeiten mit „fixierter“ Struktur wie Kautschuk und Kunstharze. (Mit 10 Abbildungen im Text)	361
<i>Erich Wietig</i> , Über Diffusion in Ionenkristallen. (Mit 5 Abbildungen im Text)	374
<i>Herbert Hoyer</i> , Ultrarotuntersuchungen über Wasserstoffbrücken. (Mit 14 Abbildungen im Text)	389

Heft 6.

Ausgegeben im März 1940.

Seite

<i>W. Geffcken</i> und <i>A. Kruis</i> , Die Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen. Teil 1. Über ein neuartiges Spektralinterferometer-Verfahren zur Präzisionsbestimmung des Brechungsindex zwischen $1\ \mu$ und $0.2\ \mu$. (Mit 7 Abbildungen im Text)	411
<i>A. Kruis</i> und <i>W. Geffcken</i> , Die Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen. Teil 2. Die Dispersion des Wassers im Sichtbaren und Ultraviolett. (Mit 4 Abbildungen im Text)	439
<i>Klaus Schäfer</i> , Die thermischen und calorischen Differenzeffekte des Ortho- und Parawasserstoffs. (Zugleich Entgegnung auf eine Bemerkung von COHEN und UREY zu einer früheren Arbeit des Verfassers zum gleichen Thema.) (Mit 2 Abbildungen im Text)	451
<i>M. von Ardenne</i> und <i>D. Beischer</i> , Untersuchung des Feinbaues hochmolekularer Stoffe mit dem Universal-Elektronenmikroskop. 1. Mitteilung: Der Aufbau von β -Polyoxymethylenkristallen. (Mit 5 Abbildungen im Text)	465
Autorenregister von Band 45	474



Über die katalytische Ammoniakoxydation bei kleinen Drucken an Platin und Legierungen des Platins mit Rhodium und Ruthenium.

Von

Walther Krauß und Hans Schuleit¹⁾.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 4. 8. 39.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten über die Ammoniakoxydation an Platin bei kleinen Drucken werden die Legierungen von Platin mit Rhodium und Ruthenium untersucht. Die Versuche ergeben, daß die Reaktion $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ an den Katalysator zu verlegen ist, und daß als Stickstoffquelle die Reaktion $HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O$ anzunehmen ist.

Bei *Pt* rein und *Pt* + 1% *Rh* + 2% *Ru* wird eine Induktionsperiode gefunden, während der sich die NH_3O - und HNO_3 -Ausbeute mit der Betriebsdauer bis zu einem konstanten Endwert änderte. Die Richtung der Kurven ist bei *Pt* entgegengesetzt der bei *Pt* + 1% *Rh* + 2% *Ru*.

Aus diesen Induktionsperioden kann — unter der Annahme, daß die tatsächlich gebildete Menge NH_3O über die Induktionsperiode und der Eigenzerfall der NH_3O konstant ist — die tatsächlich gebildete Menge HNO_3 aus dem analytisch ermittelten HNO_{2W} abgeleitet werden. Es gilt $HNO_2 = 3.8 HNO_{2W}$. Es wird gezeigt, daß im Durchschnitt 50% des umgesetzten Ammoniaks in Form von erfaßbaren Reaktionsprodukten gefunden werden. Der Rest geht über den Eigenzerfall von Hydroxylamin und Ammoniak.

Bei den Legierungen mit Rhodium wird keine Induktionsperiode gefunden.

Die Induktionsperiode am Platin ist durch Sauerstoff reversibel zu beeinflussen. Von den Deutungsmöglichkeiten erscheint eine Veränderung der Verweilzeit des NH_3O an sauerstoffbehandeltem Platin einige Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Hierdurch kann mehr oder weniger NH_3O der Reaktion $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ entzogen werden. Ein Entscheid kann aus diesen Versuchen nicht geführt werden.

M. BODENSTEIN²⁾, M. BODENSTEIN und G. BÜTTNER³⁾ und W. KRAUSS⁴⁾ hatten unter Verwendung kleiner Drucke gezeigt, daß der Primärkörper der Ammoniakoxydation in dem Hydroxylamin

¹⁾ Auszug aus der Berliner Dissertation von H. SCHULEIT D 11. ²⁾ M. BODENSTEIN, *Helv. chim. Acta* 18 (1935) 758; *Z. Elektrochem.* 41 (1935) 466; *Trans. Amer. electrochem. Soc.* 71, 6 (1937) 353. ³⁾ M. BODENSTEIN und G. BÜTTNER, *Trab. IX. Congr. int. Quim. pura appl.* 3 (1935) 475. ⁴⁾ W. KRAUSS, *Z. physik. Chem. (B)* 39 (1938) 83.

quantitativ nachweisbar ist. Die dagegen erhobenen Einwände konnten durch geeignete Änderung der Versuchsbedingungen unter Beibehaltung des Kontaktes (*Pt*) widerlegt werden¹⁾. Neben dem Hydroxylamin wurde als Produkt seiner weiteren Umwandlung salpetrige Säure in kommensurablen Mengen nachgewiesen und daneben Salpetersäure in so geringer Menge, daß bei den späteren Versuchen ihre Bestimmung nicht mehr vorgenommen wurde.

Diese Stoffe schlugen sich neben unumgesetzten Ammoniak an der Wand des mit flüssiger Luft gekühlten Reaktionsgefäßes nieder, in dem das eintretende Gemisch von Ammoniak und Sauerstoff an einem auf 1200° C und ähnliche Temperaturen erhitzten Streifen von Platinblech bei Drucken um 0·02 mm *Hg* reagierte. Bei diesen Versuchen blieb stets ein erheblicher Teil des Ammoniaks unumgesetzt — vielleicht weil seine Molekeln ohne das Platin zu treffen an die Wand gelangen —, und ein weiterer erheblicher Teil wurde in Form von Stickstoff und Wasser zurückerhalten, während Stickoxyd und Stickoxydul ebensowenig nachweisbar waren wie Wasserstoff.

Nun sind die Bedingungen dieser Versuche durch ihre sehr hohe Temperatur und sehr geringen Drucke von denen der Technik ganz erheblich verschieden. Trotzdem erschien es lohnend zu untersuchen, wie die verschiedenen Platinlegierungen sich unter unseren Bedingungen verhalten würden, und ob es möglich sein würde, aus den hier gemachten Beobachtungen Schlüsse zu ziehen etwa auf die Gründe, die das Platinrhodium in der Praxis gegenüber dem reinen Platin wertvoller machen — hinsichtlich geringerer Verstäubung und besserer *NO*-Ausbeute²⁾ — oder auf die Ursache der Notwendigkeit, den Kontakt durch eine gewisse Betriebszeit mit schlechter Ausbeute oder gar schonende Vorerhitzung ohne Ammoniak zu formieren, damit er maximale Ausbeute liefert.

Es mag vorweggenommen werden, daß die Ausbeute an derartigen Erkenntnissen bescheiden geblieben ist, daß aber für die Beziehung der einzelnen Teilreaktionen untereinander manche wichtigen Schlüsse gezogen werden konnten.

Ausführung der Versuche.

Für die Versuche dienten als Katalysatoren Platin, Platin mit 1%, 5% und 10% Rhodium sowie eine Legierung von Platin mit 1% Rhodium + 2% Ruthenium.

¹⁾ W. KRAUSS, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 83.
und I. N. TILLEY, Ind. Engn. Chem. 26 (1934) 1287.

²⁾ S. L. HANDFORTH

Die früher beschriebene Apparatur¹⁾ wurde beibehalten. Das Eindringen von Quecksilberdämpfen sowohl aus dem Strömungsmesser wie aus dem McLeod verhinderten vorgeschaltete Fallen, die mit fester Kohlensäure gekühlt waren.

Die Bestimmung der verwendeten Ammoniakmenge war insofern gegen früher geändert, als das bei Beendigung des Versuches in dem Strömungsmesser und der Falle vor dem Reaktionsgefäß befindliche Ammoniak dort ausgefroren, getrennt, bestimmt und von der aus der Druckabnahme im Vorratsgefäß ermittelten Ammoniakmenge in Abzug gebracht wurde. Sie betrug unter unseren Bedingungen ~ 30 Mikromole. Diese Korrektur ist bei den später verwandten kleinen Gas-mengen von Bedeutung.

Die Analyse beschränkte sich auf die an der Wand des Reaktionsgefäßes mit flüssiger Luft ausgefrorenen Stoffe, Hydroxylamin und salpetrige Säure. Sie erfolgte in der früher angegebenen Weise. Salpetersäure wurde aus dem in der Einleitung angegebenen Grund außer acht gelassen. Die Reaktionsgase wurden ebenfalls nicht untersucht, da sie nur aus Stickstoff und unverbrauchtem Sauerstoff bestanden.

Die zur Bestimmung des Hydroxylamins benutzte Reagenslösung hatte die früher angegebene Zusammensetzung an Diacetylmonoxim und Ammoniak. Der Zusatz an Nickelsulfat betrug 5 cm³ einer 0.18 mol. Nickelsulfatlösung. Es hatte sich herausgestellt, daß zuviel Nickelsulfat die Fällung stört. Etwa in Diacetylmonoxim vorhandenes Dioxim fällt mit Nickel aus und muß vor Verwendung der Lösung abfiltriert werden. Die Lösungen sollen weiterhin nicht zu lange aufbewahrt werden.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure erfolgte wie früher calorimetrisch in der von TREADWELL²⁾ angegebenen Weise, wobei die Farbintensität mit einem lichtelektrischen Colorimeter festgestellt wurde, das vorher mit Lösungen bekannter Konzentration geeicht war. Wiederholte Prüfungen ergaben die Zuverlässigkeit der Methode, die auf 1% reproduzierbar war. Da statt der von TREADWELL angegebenen erhöhten Temperatur nur bei Zimmertemperatur gemessen werden konnte, um eine Reaktion zwischen salpetriger Säure und Hydroxylamin zu vermeiden, erfolgte die Bestimmung erst 15 Minuten nach dem Zusammengeben der Lösungen. Vorversuche hatten gezeigt, daß bei zu erwartenden Konzentrationen an salpetriger Säure nach dieser Zeit die Färbung sich nicht mehr änderte. Hydroxylamin wie Ammoniak störten die Reaktion nicht. Ferner war durch die starke Verdünnung — es befanden sich etwa 3% der zu untersuchenden Flüssigkeit in 10 cm³ Lösung — die Reaktion von Hydroxylamin mit salpetriger Säure so gering, daß sie nicht störte.

Alle Versuche wurden bei 1250° C angestellt. Die Temperatur wurde mit einem optischen Pyrometer bei dem gewünschten Druck bestimmt und ist ohne Korrektur wegen nicht völlig schwarzer Strahlung angegeben. Der Gesamtdruck der Gase betrug 0.03 mm Hg. Durch Anwendung der gleichen Düse in allen Versuchen wurde eine

1) W. KRAUSS, loc. cit. 2) TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie. 12. Aufl. Leipzig 1930, II, S. 295.

konstante Strömungsgeschwindigkeit gewährleistet¹⁾. Diese betrug im Mittel 1·545 Mikromole Gasmisch von der Zusammensetzung $NH_3:O_2=1:1$ in der Stunde, die bei allen Versuchen beibehalten wurde, so daß die äußeren Verhältnisse stets die gleichen waren und lediglich der Kontakt geändert wurde.

Ergebnisse.

1. Platin-Rhodium-Legierungen.

Wir bringen zunächst die an den Legierungen Platin + 1%, 5%, 10% Rhodium erhaltenen Ergebnisse, die in den Tabellen 1 bis 3 wiedergegeben sind. Alle absoluten Angaben erfolgen in Mikromolen. Die Spalten haben die Bedeutung: 1 bis 4 Absolutmengen von durchgegangenen und umgesetztem Ammoniak²⁾, analytisch ermittelte Mengen von Hydroxylamin und salpetriger Säure, 5 umgesetztes Ammoniak auf 100 durchgeströmtes Ammoniak bezogen. ($NH_{3u}\%$), 6 und 7 Hydroxylamin ($NH_3O\%$) und salpetrige Säure ($HNO_2\%$) auf 100 umgesetztes Ammoniak berechnet³⁾. Wo diese Bezeichnungen später vorkommen, haben sie die gleiche Bedeutung.

Tabelle 1.

NH_{3D}	NH_{3u}	NH_3O	HNO_2	$NH_{3u}\%$	$NH_3O\%$	$HNO_2\%$
Platin + 1% Rhodium.						
892	379	36·6	34·2	42·5	9·7	9·0
932	334	22·2	25·6	35·8	6·7	7·7
1218	593	46·9	40·7	51·4	7·5	6·5
1220	437	38·0	42·7	35·8	8·7	9·8
1250	563	47·7	50·8	45·0	8·5	9·0
1095	476	24·1	43·9	43·4	5·1	9·3
1590	672	31·6	60·0	42·2	4·7	8·9
1405	581	36·7	69·7	41·6	6·3	11·9
1708	700	48·2	68·3	41·0	6·9	9·8
Mittel:				42·1	7·1	9·1

¹⁾ Außer in einer einzelnen in sich geschlossenen Versuchsreihe, siehe S. 7.

²⁾ Bei dem Umsatz von Ammoniak ist zu berücksichtigen, daß nicht alles Ammoniak tatsächlich den Kontakt trifft, was durch die Anordnung Düse—Kontakt bedingt ist.

³⁾ Wenn man die Mengen NH_3O und HNO_2 auf umgesetztes Ammoniak bezieht, fallen die Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit heraus, die eingehen, wenn man auf die Zeiteinheit bezieht.

Tabelle 2.

NH_{3D}	NH_{3u}	NH_3O	HNO_2	$NH_{3u}\%$	$NH_3O\%$	$HNO_2\%$
Platin + 5% Rhodium, Blech A.						
1615	845	129.7	34.1	52.3	16.9	4.0
1395	655	97.0	27.8	47.2	14.8	3.8
1400	608	88.8	24.9	43.8	14.6	4.1
1335	575	83.8	27.7	43.1	14.6	4.8
1658	612	72.0	— ¹⁾	36.9	11.8	—
1603	684	98.7	31.6	42.7	14.3	4.7
1253	598	113.3	22.6	46.2	19.6	4.0
1387	726	45.9	28.6	45.3	8.2	5.1
1275	583	64.7	20.0	45.7	11.1	3.4
1377	635	97.0	30.0	46.1	15.2	4.7
Mittel:				44.9	14.1	4.3
Platin + 5% Rhodium, Blech B.						
886	404	54.8	33.7	45.6	13.6	8.4
775	313	38.5	17.0	40.4	12.3	5.4
917	369	38.4	23.0	40.3	10.4	6.2
1046	388	42.3	30.8	37.1	10.9	7.9
1258	766	79.5	25.0	60.8	10.4	3.3
887	347	46.0	23.8	40.0	13.4	6.9
1515	611	61.1	36.7	39.9	10.0	6.0
931	398	54.1	20.0	42.8	13.7	5.2
Mittel:				45.3	11.8	6.2

Tabelle 3.

NH_{3D}	NH_{3u}	NH_3O	HNO_2	$NH_{3u}\%$	$NH_3O\%$	$HNO_2\%$
Platin + 10% Rhodium, Blech A.						
1062	380	53.4	26.0	35.8	14.1	6.9
985	401	47.2	31.2	40.7	11.8	7.8
2035	768	92.5	60.5	37.8	12.1	7.9
1054	512	28.0	32.2	48.4	5.5	6.3
1310	756	48.7	26.9	57.8	6.0	3.6
864	446	44.3	36.4	51.7	10.1	8.2
733	396	36.5	27.5	54.0	9.2	6.9
1194	590	42.3	46.8	49.4	7.2	8.0
1389	593	65.9	39.2	42.7	11.1	6.6
Mittel:				46.5	9.7	6.9
Platin + 10% Rhodium, Blech B.						
1077	468	34.1	37.1	43.4	7.4	7.9
1057	405	33.4	30.6	38.3	8.3	7.6
776	381	37.1	26.4	49.1	9.8	6.9
1289	472	46.1	40.9	36.8	8.7	8.7
954	499	56.3	23.9	41.7	14.1	6.0
Mittel:				41.9	9.6	7.4

¹⁾ Der Strich bedeutet, daß die Bestimmung nicht ausgeführt ist.

Die einzelnen Versuche sind für jedes Kontaktblech in der angegebenen Reihenfolge nacheinander ausgeführt, so daß die durchgegangene Ammoniakmenge ein Maß für die Betriebsdauer ist (773 Mikromole = 1 Stunde). Die Tabellen zeigen, daß abgesehen von Schwankungen, die in den großen Fehlergrenzen der Methode liegen, die Betriebsdauer keinen Einfluß hat¹⁾. Auch der Ammoniakumsatz der Bleche untereinander ändert sich nur innerhalb der Fehlergrenzen.

2. Platin und Platin + 1% Rhodium + 2% Ruthenium.

Die Versuche mit diesen Kontakten zeigen im Gegensatz zu den vorher besprochenen stetige Änderungen von Hydroxylamin und salpetriger Säure mit der Betriebsdauer, eine ausgesprochene Induktionsperiode. Die Versuche wurden wieder in der angegebenen Reihenfolge nacheinander ausgeführt. Die Zeit zum Auswechseln des Reaktionsgefäßes nach jedem Versuche wurde so kurz wie möglich gehalten, um den Kontakt nicht unnötig lange dem Einfluß der Luft auszusetzen. Sie betrug etwa 15 Minuten. Die Werte sind in den Tabellen 4 und 5 eingetragen. Die einzelnen Spalten haben die gleiche Bedeutung wie vorher, als 8. Spalte ist die Versuchsdauer in Stunden angegeben.

Tabelle 4.

NH_3D	NH_{3H}	NH_3O	HNO_2	$NH_{3H}\%$	$NH_3O\%$	$HNO_2\%$	Versuchsdauer in Stunden
Platin rein, Blech A.							
1210	381	—	—	—	—	—	1'57
1360	443	49'5	26'3	32'6	11'2	6'0	1'76
1340	450	67'5	26'6	33'6	15'0	5'9	1'73
1153	465	62'4	26'1	40'3	13'4	5'6	1'49
1290	503	78'0	28'2	39'0	15'5	5'6	1'67
1283	416	—	—	—	—	—	1'66
2340	735	79'5	31'5	31'6	10'8	4'3	3'03
1636	496	80'3	26'3	30'2	16'2	5'3	2'12
1750	568	—	—	—	—	—	2'26
2153	731	134'0	35'0	34'3	18'2	4'8	2'79
1732	583	111'5	24'7	33'6	19'2	4'3	2'24
3387	979	193'0	45'6	28'8	19'7	4'7	4'38
3127	969	192'5	35'5	30'3	19'9	3'7	4'05
Mittel: 33'4							

¹⁾ Vielleicht macht Tabelle 1 eine Ausnahme. Hier ist eine leichte Abnahme von $NH_3O\%$ und eine ähnliche Zunahme von $HNO_2\%$ angedeutet. Die Erscheinung ist aber bei den später untersuchten Kontakten erheblich und soll bei diesen besprochen werden.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

NH_{3D}	NH_{3u}	NH_3O	HNO_2	$NH_{3u}\%$	$NH_3O\%$	$HNO_2\%$	Versuchsdauer in Stunden
Platin rein, Blech B.							
1483	533	43·5	29·4	43·7	8·2	5·5	1·92
1760	637	86·6	28·9	36·1	13·6	4·5	2·28
1847	669	87·2	26·8	36·2	13·1	4·0	2·39
1666	575	70·2	24·3	34·6	12·2	4·2	2·16
2170	740	124·9	35·6	34·2	16·9	4·8	2·81
2463	1019	—	—	—	—	—	3·19
2080	839	135·0	40·2	39·9	16·3	4·8	2·69
3580	1165	—	—	—	—	—	4·63
1990	752	132·0	21·4	37·8	17·5	2·9	2·57
3412	1218	206·0	62·5	35·8	17·0	5·1	4·41
2035	719	123·6	25·4	35·4	17·2	3·5	2·63
3505	1258	216·5	31·7	36·0	17·2	2·5	4·43
				Mittel: 37·0			

Tabelle 5.

NH_{3D}	NH_{3u}	NH_3O	HNO_2	$NH_{3u}\%$	$NH_3O\%$	$HNO_2\%$	Versuchsdauer in Stunden
Platin + 1% Rhodium + 2% Ruthenium, Blech A.							
3250	733	163·0	49·3	22·5 ¹⁾	22·2	6·72	2·50
3252	778	116·0	58·6	24·4	14·9	7·54	2·50
				Mittel: 23·4			
Platin + 1% Rhodium + 2% Ruthenium, Blech B.							
1750	419	63·6	29·3	24·0	15·2	6·91	1·35
2000	545	111·0	—	27·3	20·4	—	1·54
3350	980	—	—	29·2	—	—	2·59
1991	591	67·4	52·6	29·7	11·4	8·92	1·53
2658	658	58·4	53·0	24·8	8·87	8·04	2·04
				Mittel: 27·0			
Platin + 1% Rhodium + 2% Ruthenium, Blech C.							
1330	168	33·1	—	12·6	19·7	—	1·02
1775	388	76·5	16·0	21·8	19·5	4·12	1·37
1380	291	42·9	18·3	21·6	14·8	6·28	1·39
1370	294	43·9	20·0	21·5	14·9	6·80	1·05

1) Der geringere Ammoniakumsatz rührt daher, daß bei diesen Versuchen eine andere Apparatur benutzt wurde, bei der die Düse im Verhältnis zum Kontakt zu breit war, so daß mehr Ammoniak, ohne den Kontakt zu berühren, vorbeiging. Eine getrennte Untersuchung ergab, daß das Verhältnis der Ammoniakumsätze zueinander in den beiden Apparaturen 1:67 war. Der Ammoniakumsatz in Apparatur 2 entspricht dann im Mittel bei allen drei Blechen einem Umsatz von 38·7 in Apparatur 1. Die Ausbeuten an NH_3O und HNO_2 waren in beiden Apparaturen die gleichen. Die Strömungsgeschwindigkeit in Apparatur 2 war 2600 Mikromole Gas der Zusammensetzung $NH_3:O_2=1:1$ in der Stunde.

Die Daten der Tabellen 4 und 5 sind in den Kurven der Abb. 1 und 2 wiedergegeben, welche die Ausbeuten an Hydroxylamin und

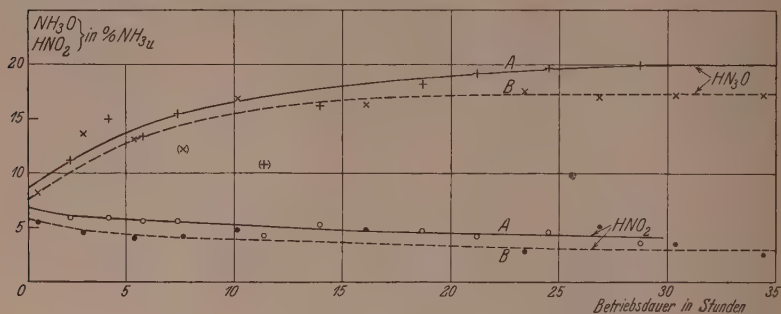


Abb. 1. Induktionsperiode für reines Platin.

salpetriger Säure als Ordinaten in Abhängigkeit von der Betriebsdauer als Abszissen darstellen. Dabei ist natürlich die nur für eine gewisse Betriebsperiode feststellbare Ausbeute für diejenige Abszisse eingetragen, die der Mitte der Periode entspricht.

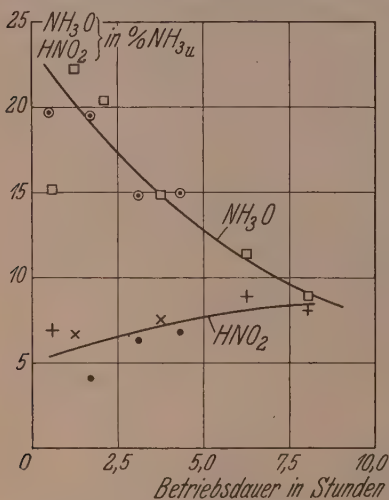


Abb. 2. Induktionsperiode
für Pt + 1% Rh + 2% Ru.

Die Abb. 2 gibt für die drei Präparate der rutheniumhaltigen Legierung das gleiche Bild, die Punkte der drei Bleche A, B, C ordnen sich in die gleiche Kurve ein. In Abb. 1 liefert jedes der Platinbleche ein eigenes Paar von Kurven, die allerdings mit mäßigem Abstände nebeneinander laufen und durchaus gleicher Art sind. Der viel erheblichere Unterschied zwischen beiden Figuren ist der, daß beim reinen Platin die Ausbeute an Hydroxylamin stetig zunimmt, während die der salpetrigen Säure zurückgeht, und daß bei der ru-

theniumhaltigen Legierung genau das Gegenteil der Fall ist. Ebenso liegt ein Unterschied in dem stationären Endzustand, der beim Platin, völlig erreicht, hohe Ausbeute an Hydroxylamin (18 bis 20%) und

bescheidene an salpetriger Säure (4 bis 3 %) aufweist, bei der rutheniumhaltigen Legierung, durch eine Extrapolation feststellbar, für beide nicht allzuweit voneinander liegende Werte zeigt, von denen aber immerhin die salpetrige Säure die höhere ist (etwa 9 % gegen 7 % für Hydroxylamin).

Es scheint auf den ersten Blick naheliegend, diese Induktionsperioden mit den in der Technik geläufigen in Beziehung zu setzen, die auf Rekristallisation beruhen. Dies ist verkehrt. Von allen anderen Gründen abgesehen: die Rekristallisation braucht bei unseren hohen Temperaturen etwa 15 Minuten zur Vollendung¹⁾, und das ist die Zeit, die zur Einstellung der Temperatur benötigt wird. Der erste Versuch beginnt also mit praktisch vollständig rekristallisiertem Blech.

Zur Deutung dieser Induktionsperiode müssen wir zunächst die verschiedenen Einzelreaktionen des Gesamtvorganges verfolgen. Für diese gilt nach den früheren Arbeiten die Folge:

- (1) $NH_3 + O = NH_3O.$
- (2) $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O.$
- (3) $NH_3O + NH_3 = N_2 + H_2O + 2H_2.$
- (4) $NH_3O + O = HNO + H_2O.$
- (5) $2HNO = N_2O + H_2O.$

Von diesen ist aber die Reaktion (3) zu streichen. Nach einer Privatmitteilung von Herrn Prof. BODENSTEIN hat Herr Dr. KUNG, der auf seine Veranlassung von gasförmigem Hydroxylamin ausgehend nach ihr gefahndet hat, festgestellt, daß sie, auch an heißem Platin, nicht stattfindet. Die Quelle des Stickstoffes muß also eine andere sein. Wir haben dafür früher schon eine andere Reaktion (6):



in Betracht gezogen²⁾. Wir wollen weiter unten zeigen, daß sicherlich auch die bekannte Reaktion:



dafür in Frage kommt.

Von den Reaktionen des Schemas kommt Nr. 4 unter unseren Bedingungen kaum in Betracht, da unser Gas mit $1NH_3$ auf $1O_2$ keine genügende Sauerstoffatomkonzentration aufkommen läßt. Die O-Atome werden zur Reaktion (1) benötigt.

¹⁾ A. JEDELE, Metallwirtschaft 13 (1934) 335, 336. ²⁾ W. KRAUSS, loc. cit.

Demgemäß fallen in unseren Versuchen auch die Reaktionen (5) und (6) aus; N_2O wird nicht beobachtet und entsprechend muß die Quelle des Stickstoffes eine andere sein als Reaktion (6), wie wir gleich sehen werden, die Reaktion (7), die Umsetzung der salpetrigen Säure mit Ammoniak. Diese kann aber nicht im Gasraume stattfinden, dafür sind dort die Stöße zu selten, und wenn sie am Katalysator statthat, so muß auch die zur Bildung von HNO_2 führende Reaktion (2) sich noch am Katalysator abspielen, wodurch unsere frühere Auffassung, nach der auch eine Reaktion (2) im Gasraum unter unseren Bedingungen möglich sein sollte, zugunsten einer Reaktion am Katalysator entschieden ist.

Wir waren zu dieser Vorstellung geführt worden durch einen Versuch, bei dem die Wand des Reaktionsgefäßes nicht mit flüssiger Luft gekühlt war, sondern erst eine in längerer Leitung von den abgehenden Gasen erreichte Falle. Bei diesen Versuchen war die Menge der salpetrigen Säure auf Kosten des Hydroxylamins erheblich gewachsen. Bei langen Gaswegen, die natürlich mit Gelegenheit zu Wandstößen bei Zimmertemperatur ausgestattet sind, findet daher die Reaktion (2) auch außerhalb des Katalysators statt — wie sie ja seit langem bei normalen Drucken eine wohlbekannte Umsetzung des Hydroxylamins ist. Unter den Bedingungen unserer Versuche vollzieht sie sich aber praktisch ausschließlich am heißen Platin. Das folgt schon aus der Veränderung des Verhältnisses $NH_3O:HNO_2$ in den Versuchen der Tabellen 4 und 5 sowie der Abb. 1 und 2, wo doch die Verhältnisse in den Gaswegen stets die gleichen waren. Ebenso zeigen es die Versuche der Tabellen 1 bis 3, wo einer Steigerung der Ausbeute an NH_3O eine Verminderung derjenigen von HNO_2 entspricht. Ganz zweifelsfrei wird es erwiesen durch zwei Versuchspaare, bei denen jedesmal neben dem gewöhnlichen Reaktionsgefäß eines mit doppeltem Durchmesser, also doppeltem Weg der Gasmolekeln verwandt wurde — bei sonst gleichen Bedingungen — mit dem Erfolge, daß nur eine ganz geringe Zunahme des Verhältnisses NH_3O/HNO_2 beobachtet wurde. Im Falle einer Reaktion im Gasraume hätte das Verhältnis aber kleiner werden müssen.

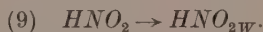
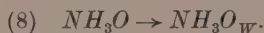
Danach vollzieht sich in unseren Versuchen die Reaktion (2), $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$, weit überwiegend am Katalysator. Das gleiche folgt aus den obigen Versuchen auch für die Reaktion (7), $HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O$. Bei einer Reaktion im Gasraume müßte die HNO_2 -Ausbeute für das weitere Gefäß geringer werden.

Tabelle 6. $T = 1250^\circ \text{C}$. $\text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1 : 1$. $p = 0.03 \text{ mm Hg}$.

Gefäßdurchmesser mm	NH_3 u. %	NH_3O %	HNO_2 %	$\frac{\text{NH}_3\text{O}}{\text{HNO}_2}$	Kontakt
40	29	20.2	5.43	3.72	Pt 4
80	32	18.9	4.34	4.38	
40	27	21.5	3.5	6.00	Pt 3
80	38	24.1	3.8	6.34	

Da somit alle unter unseren Bedingungen stattfindenden Reaktionen praktisch nur am Katalysator verlaufen, können wir nun versuchen, die Induktionsperiode zu deuten.

Dazu wollen wir die beiden Vorgänge, die das Hydroxylamin und die salpetrige Säure als Kondensat an der Gefäßwand gewinnen lassen, unserem Schema hinzufügen als Reaktion:



Der Ammoniakumsatz ist innerhalb der einzelnen Versuchsreihen, d. h. für jeden Katalysator, praktisch konstant. Daraus folgt, daß die hier gebildete Menge Hydroxylamin ebenfalls konstant ist, und daß ihre Änderungen auf eine Verschiebung zwischen den nach (2) ($\text{NH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) und (8) reagierenden Mengen zurückzuführen ist. Nun wächst zwar die Menge des HNO_{2W} stets, wenn die des NH_3O_W abnimmt und umgekehrt, aber die Summe der beiden ist durchaus nicht konstant. Das wird ohne weiteres verständlich durch die Reaktion (7) ($\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Welcher Bruchteil von dem gesamtgebildeten HNO_2 durch die Reaktion zerstört wird, ergibt sich aus der in Abb. 3 wiedergegebenen Beziehung von $\text{NH}_3\text{O}_W : \text{HNO}_{2W}$. Sie kann wiedergegeben werden durch

$$\text{HNO}_{2W} = a - b\text{NH}_3\text{O}_W$$

$$\text{oder} \quad \frac{1}{b} \text{HNO}_{2W} + \text{NH}_3\text{O}_W = \frac{a}{b}.$$

Dabei hat b für die drei Versuchsreihen den gemeinsamen Wert 0.26. Also unabhängig von dem Material des Katalysators und unabhängig von der Betriebsdauer ist die HNO_{2W} mit $1/0.26 = 3.8$ zu multiplizieren, um zusammen mit NH_3O_W die gesamte primär gebildete Menge des NH_3O zu liefern, die von Reihe zu Reihe ein wenig variiert. Die dieser Menge entsprechende Größe a/b ist für Pt-Blech B = 30, für Pt-Blech A = 34, für die rutheniumhaltige Legierung 42.

Tabelle 9. Platin + 1% Rhodium + 2% Ruthenium.

1	2	3	4	5	6	7
NH_3O	HNO_2	$3.8 HNO_2$	$HNO_2 = NH_3$ nach (7)	$\Sigma 1 + 3$	$\Sigma 5 + 4$	„Rest“
20.0	5.7	21.6	15.9	41.6	57.5	42.5
18.0	6.3	23.9	17.6	41.9	60.0	40.0
15.0	7.2	27.4	20.0	42.4	62.4	37.6
10.0	8.3	31.5	23.2	41.5	64.7	35.3
				Mittel: 41.6		

Spalte 5 läßt erkennen, daß tatsächlich die Größe $NH_3O_W + 3.8 HNO_{2W}$ in jeder Versuchsreihe konstant ist: es ist stets ein über die Dauer der Induktionsperiode konstanter Bruchteil des verbrauchten Ammoniaks primär zu Hydroxylamin oxydiert worden, ein Bruchteil, der mit der verwendeten Legierung in mäßigen Grenzen schwankt. Von diesem NH_3O gelangt ein Teil unverändert an die Wand, ein Teil wird am Katalysator zu HNO_2 weiter oxydiert, und von diesem HNO_2 wird ein konstanter großer Bruchteil, rund $\frac{3}{4}$, durch Ammoniak zu Stickstoff abgebaut, während der Rest unverändert verdampft, um an der Gefäßwand kondensiert zu werden.

Diese für jede Versuchsreihe konstante Menge primär gebildeten Hydroxylamins ist nun aber keineswegs identisch mit dem gesamten verbrauchten Ammoniak. Die Summe der Spalten 5 und 4, welche das in Form von NH_3O_W - und HNO_{2W} gewonnene und das durch $HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O$ verbrauchte Ammoniak wiedergibt, liegt in der Größenordnung von der Hälfte des gesamten umgesetzten Ammoniaks. Es bleibt ein beträchtlicher „Rest“, der von dem Eigenzerfall von Hydroxylamin und Ammoniak herrührt. Über beide können wir keine ganz bestimmten Angaben machen. Nehmen wir an, daß bei sauerstoffhaltigen Gasen kein Ammoniakzerfall eintritt, so rührt der gesamte „Rest“ vom Hydroxylaminzerfall her, der dann auch in Gegenwart von Sauerstoff sehr beträchtlich wäre. Lassen wir dagegen den gesamten Rest zu Lasten des Ammoniakzerfalles gehen, so ergibt eine Überschlagsrechnung mit einem „Rest“ = 50 und einem Ammoniakumsatz von 35%, daß etwa 18% des gesamtübergeströmten Ammoniaks über den Eigenzerfall verschwunden sein müßten. Ein früherer Versuch, bei dem ein Gemisch von NH_3 und N_2 (2:1) strömte, ergab bei 1250° C 26% Ammoniakzerfall¹⁾. Bei sauerstoffhaltigen

¹⁾ W. KRAUSS, loc. cit.

Gasen ist aber anzunehmen, daß der Eigenzerfall wahrscheinlich kleiner ist und mit dem Sauerstoffgehalt abnimmt, so daß bestimmt nicht der ganze „Rest“ durch Ammoniakzerfall, sondern auch durch den Eigenzerfall von NH_3O hervorgerufen ist. Wir müssen also in unsere Reaktionsfolgen vielleicht noch eine Reaktion (10) einfügen, die ihm Rechnung trägt:



Daß dieser Zerfall bei $700^\circ C$ an Platin schon sehr beträchtlich ist, konnte KUNG in seiner Dissertation¹⁾ zeigen. Ein Entscheid über die in den „Rest“ eingehenden Reaktionen wird indessen erst durch weitere Variation der Versuchsbedingungen, namentlich der Gaszusammensetzung, möglich sein.

Die Tabelle 10 zeigt die auf der gleichen Grundlage wie die Tabellen 7 bis 9 ermittelten Werte für die rhodiumhaltigen Legierungen, unter Benutzung der Mittelwerte der Tabelle 1 bis 3.

Tabelle 10.

	1	2	3	4	5	6	7
Kontakt	NH_3O %	HNO_3 %	$3.8 HNO_2$ %	$HNO_2(NH_3)$ nach (7)	$\Sigma 1 + 3$	$\Sigma 5 + 4$	„Rest“
$Pt + 1\% Rh$	7.1	9.1	35.0	25.9	42.1	68.0	32.0
$Pt + 5\% Rh$	14.1 11.8	4.3 6.2	16.4 23.6	12.1 17.4	30.8 35.4	42.6 52.8	57.4 47.2
$Pt + 10\% Rh$	9.7 9.6	6.9 7.4	26.2 28.1	19.6 20.7	35.9 37.7	55.8 58.4	44.2 41.6

Bei den Legierungen, die keine Induktionsperioden zeigen, werden also etwa 35% des umgesetzten Ammoniaks nach der Beziehung $NH_3O_{IV} + HNO_2 = \text{const}$ wiedergefunden. Dies entspricht auch dem Mittelwert aus den Tabellen 7 bis 9, wenn man überhaupt einen solchen bilden darf, da die Unterschiede auch durch die individuelle Natur des Kontaktes bedingt sein können.

Für die Deutung der Induktionsperiode stehen nunmehr verschiedene Möglichkeiten offen. Wir haben gesehen, daß sie durch eine Konkurrenz der Reaktionen (2) und (8) hervorgerufen wird, von denen (2) das NH_3O am Katalysator zu HNO_2 oxydiert, während (8) es unverändert verdampfen läßt. Wir können es zu tun haben mit:

1. einer ursprünglichen Vergiftung des Katalysators, die im Laufe der Induktionsperiode zurückgeht,

¹⁾ KUNG, Dissertation Universität Berlin 1939.

2. mit einer Änderung der Verweilzeit des Hydroxylamins, wodurch es mehr oder weniger der Folgereaktion (2) entgeht. Diese kann bedingt sein durch eine irreversible Strukturänderung des Katalysators oder durch eine reversible Änderung der Oberfläche durch Adsorption,

3. durch eine Änderung der Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche durch Diffusion von gelöstem Sauerstoff aus dem Platin bis zu einer stationären Endkonzentration.

Die Annahme 1. erscheint unwahrscheinlich, da von Platin schon bei den ersten Versuchen merkliche Mengen Metall verdampft sind. Es wurden Versuche angestellt, die in der Induktionsperiode verdampfte Menge Metall durch Wägen des Bleches mit der Mikrowaage zu bestimmen. Das in Tabelle 4 angeführte Blech B von reinem Platin hatte in der gleichen Reihenfolge folgende Werte für den Metallverlust bei den ersten drei Versuchen: 64 γ , 107 γ , 90 γ . Bei dem ersten Versuch waren demnach pro $\text{cm}^2 \sim 30 \gamma$ verdampft oder größenordnungsmäßig über 100 Atomlagen. Das bedeutet aber, daß die Oberfläche schon nach dem ersten Versuche praktisch frei von vergiftenden Stoffen sein mußte.

Eine irreversible Strukturänderung liegt ebenfalls nicht vor, da nach längerem Liegen eines aktivierten Bleches an der Luft die Induktionsperiode unverändert wieder auftrat. Tabelle 11 gibt Anfangs- und Endwerte der Induktionsperiode sowie die Werte nach längerem Liegen an Luft für den Ammoniakumsatz, Ausbeute an Hydroxylamin und salpetriger Säure.

Tabelle 11. $T = 1250^\circ \text{C}$. $\text{NH}_3:\text{O}_2 = 1:1$. Platin rein.

Betriebsdauer in Stunden	NH_3 %	NH_3O %	HNO_2 %	$\text{NH}_3\text{O}/\text{HNO}_2$	
4.0	37.8	13.0	5.3	2.5	Anfangswert
25.0	36.9	26.3	3.7	7.1	Endwert
2.6	36.5	11.4	5.6	2.1	} Nach mehrtägigem Liegen an der Luft
3.1	34.3	9.4	4.0	2.4	
2.6	35.8	13.9	3.6	3.5	

Die Metallverluste dieses Bleches waren nach Liegen an der Luft in der Reihenfolge der oben angegebenen Versuche: 98 γ , 125 γ , 95 γ .

Diese Reversibilität ist nicht auf Aufnahme irgendwelcher Laboratoriumsgase zurückzuführen, sondern auf den Einfluß des Sauerstoffes der Luft, wie gesonderte Versuche ergaben. In diesen wurde das

früher verwandte Platinblech A teilweise neu aktiviert und in Sauerstoff, der durch Ausfrieren der Verunreinigungen mit flüssiger Luft gereinigt war, bei einem Druck von 400 mm Hg 2 Stunden lang geglüht, und zwar bei 1250° C, da bei hoher Temperatur die Sauerstoffaufnahme leichter erfolgt. Nach Abpumpen des Sauerstoffes aus dem Reaktionsgefäß wurde der Kontakt einem normalen Versuche unterworfen. Danach wurde er wieder mit Sauerstoff 4 Stunden lang geglüht und erneut untersucht. Tabelle 12 zeigt, daß die Sauerstoffbehandlung die Aktivierung und somit die Induktionsperiode rückgängig macht. Die Absolutwerte der Tabelle sind in Mikromolen pro Stunde angegeben. Die Strömungsgeschwindigkeit war in diesen Versuchen ~ 1600 Mikromole Gasgemisch (1:1) in der Stunde.

Tabelle 12. Temperatur 1250° C. $NH_3:O_2 = 1:1$. Platin rein, Blech A.

	NH_{3D}	NH_{3u}	NH_3O	HNO_2	$NH_{3u}\%$	$NH_3O\%$	$HNO_2\%$	
1.	800	290	35·0	15·0	36·4	12·0	5·2	Vor Versuch 4 Std.
2.	805	288	37·0	16·9	35·8	12·8	5·9	mit $NH_3:O_2 = 1:1$ aktiviert.
3.	790	294	28·0	23·0	37·2	9·6	7·8	Vor Versuch 2 Std. in O_2 geglüht.
4.	760	305	19·7	25·0	40·3	6·5	8·2	Vor Versuch 4 Std. in O_2 geglüht.
5.	750	290	31·0	19·0	38·8	10·7	6·5	Ohne Vorbehand- lung nach 4.

Die Werte für $NH_3O\%$ liegen unmittelbar nach der Vorbehandlung mit Sauerstoff (3 und 4) niedriger, die für $HNO_2\%$ sehr deutlich höher als bei den normalen Versuchen der Abb. 1. Die Sauerstoffbehandlung hat also die Wirkung des Luftsauerstoffes deutlich verstärkt. Dabei ordnen sich auch für diese Versuche die Werte von NH_3O_W und HNO_{2W} gut in die Kurve der Abb. 3 ein, wie das zu erwarten war.

Es kann also als sicher gelten, daß unsere Induktionsperiode, mindestens am reinen Platin, auf der Wirkung des im Platin von der Vorbehandlung her gelösten oder fest adsorbierten Sauerstoffes herrührt, der in irgendeiner Weise die Reaktion (2) ($NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$) gegen (8) (NH_3O verdampft) befördert.

Wie diese Beförderung zustande kommt, das sieht zunächst ganz selbstverständlich aus: es steht eben O_2 für die Reaktion (2) reichlicher

zur Verfügung. Aber die Mengen O_2 , welche unsere etwa 4 mm^3 Platin aufnehmen können, sind so klein¹⁾, daß sie selbst einen bescheidenen Verbrauch von 100 Mikromolen $O_2 = 2.5\text{ cm}^3$ bei 0° und 760 mm nicht decken können. Die einzige Möglichkeit, wie sie unmittelbar im Sinne reichlicheren Sauerstoffangebots wirken könnten, wäre die, daß die Konzentration an O_2 auf der Katalysatoroberfläche trotz der Nachlieferung aus dem Gasraum durch den Übergang in Atome und durch den Verbrauch in der Reaktion (2) ständig so klein gehalten wird, daß ihr gegenüber ein kleiner Zuschuß aus dem Inneren des Metalls einen Einfluß haben kann.

Doch ist das immerhin unwahrscheinlich. Es ist also eher anzunehmen, daß das Verhältnis der Reaktionen (2) und (8) in dem Sinne sich ändert, daß die Verweilzeit des Hydroxylamins, also Reaktion (8), an sauerstoffbehandeltem Platin gegenüber reinem Platin vergrößert ist. Wir wissen aus Versuchen von CASSEL und GLÜCKAUF²⁾, daß Platin, das einmal mit Sauerstoff in Berührung gekommen ist, diesen hartnäckig festhält, so daß die Elektronenablösungsarbeit zu hohe Werte ergibt, wie sie für sauerstoffbedecktes Platin zu erwarten sind. Diese Bedeckung läßt sich durch Glühen im Vakuum nicht entfernen, selbst wenn merkliche Mengen Metall verdampft sind. Erst nach Reduktion mit Wasserstoff kann man die Emission des reinen Platins erhalten. Die Verfasser ziehen daraus sogar den Schluß, daß Sauerstoffkatalysen an Platin, wenn nicht durch Reduktionsmittel für die Entfernung der Schicht, die sich durch gelösten Sauerstoff immer wieder ergänzt, gesorgt wird, auf einer irreversiblen Deckschicht von Sauerstoff verlaufen. Es ist nun durchaus möglich, daß die Verweilzeit des Hydroxylamins an der Deckschicht eine andere ist, als an reinem oder nur teilweise bedecktem Platin. Diese Schicht wird aber durch Reduktion in unserem Gasgemisch allmählich bis zu einem stationären Endwert abgebaut, und durch diesen allmählichen Abbau wird die Induktionsperiode bedingt.

Bei der rutheniumhaltigen Legierung, bei der die Veränderungen in der Induktionsperiode, wie oben gezeigt, den entgegengesetzten Sinn haben, kann man — wenn man nicht dem Ruthenium selbst einen besonderen Einfluß auf die Verweilzeit zuschreiben will — annehmen, daß das Ruthenium, für das eine große Reaktionsfähigkeit gegenüber

¹⁾ SIEVERTS, Z. physik. Chem. 60 (1907) 129. LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. 40 (1918) 136. ²⁾ CASSEL und GLÜCKAUF, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 347.

Sauerstoff und leichte Verdampfbarkeit der unzersetzten Oxyde bekannt ist¹⁾, allen an der Oberfläche oder im Inneren vorhandenen Sauerstoff bindet. Es bleibt dann eine weitgehend sauerstofffreie Oberfläche übrig, die hohe Ausbeute an NH_3O und geringe an HNO_2 liefert. Dieses Oxyd wird bei den hohen Temperaturen verdampfen, wie es für eine Legierung $Pt + 2\% Ru$ bei der Ammoniakoxydation von HANDFORTH und TILLEY direkt festgestellt ist. Der Metallverlust bei $800^\circ C$ ist etwa das Doppelte von reinem Platin bei der gleichen Temperatur. Ist erst das Ruthenium aus den Oberflächenschichten verdampft, so macht sich in zunehmendem Maße der Einfluß des Rhodiums bemerkbar, wie ein Vergleich der extrapolierten Endwerte der rutheniumhaltigen Legierung ($9\% HNO_2$ und $7\% NH_3O$) mit denen der Legierung $Pt + 1\% Rh$ ($9.1\% HNO_2$ und $7.1\% NH_3O$) zeigt. Es ist natürlich auch möglich, daß mit dem stark verdampfenden Oxyd, das NH_3O leichter verdampft und an die Wand gelangt, daß also auf diese Weise seine Verweilzeit am frischen Katalysator herabgesetzt wird.

Für die Legierungen mit Rhodium wäre dann anzunehmen, daß das Rhodium die Oberflächenschicht stabilisiert, oder daß es die Verweilzeit des Hydroxylamins von sich aus in geeigneter Weise gegenüber reinem Platin verändert und in diesem Zustand konstant erhält. Hierüber irgendeine Aussage zu machen, erscheint uns aber verfrüht.

Wir danken Herrn Professor M. BODENSTEIN für freundliche Diskussion herzlichst. Weiterhin haben wir der Firma W. C. Heraeus (Hanau), insbesondere Herrn Dr. W. H. HERAEUS, für die Überlassung des gesamten Kontaktmaterials sowie die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (SCHULEIT) zu danken.

¹⁾ GUTBIER und MAISCH, Z. anorg. allg. Chem. **96** (1916) 202.

Die Absorption anorganischer Farbsalzlösungen im nahen Ultrarot.

Von

Th. Dreisch und O. Kallscheuer.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

(Mit 12 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 26. 8. 39.)

Die Absorption einer Anzahl Eisen-, Mangan-, Chrom-, Vanadium-, Titan- und Uransalze im kurzwelligen Ultrarot wird untersucht mit folgenden Ergebnissen:

1. Ferrosalze in wässriger Lösung zeigen eine breite Absorptionsbande von $0\cdot680$ bis $1\cdot400\ \mu$ mit einem Hauptmaximum bei $0\cdot960\ \mu$. Ferrisalze in wässriger Lösung absorbieren im Gebiet von $0\cdot700$ bis $1\cdot200\ \mu$ mit einem Hauptmaximum bei $0\cdot770$ bis $0\cdot840\ \mu$. Der abweichende Charakter der Absorption des Ferribromids wird geklärt.

2. Bei Manganosalzen ließ sich keinerlei Ultrarotabsorption nachweisen.

3. Es wurde festgestellt, daß wässrige angesäuerte Chromosalzlösungen im Ultraroten bei $0\cdot792$ bzw. $0\cdot770\ \mu$ absorbieren.

4. Es wurde nachgewiesen, daß Vanadylsalze das Absorptionsmaximum im Ultraroten bei $0\cdot803$ bzw. $0\cdot784\ \mu$, Vanadosalze bei $0\cdot840$ bzw. $0\cdot862\ \mu$ besitzen. Vanadisalze absorbieren nicht im Ultrarot, sondern im Sichtbaren bei $0\cdot610\ \mu$.

5. Titanosalzlösungen zeigen eine schwache Absorptionsbande bei $0\cdot744$ bzw. $0\cdot738\ \mu$.

6. Für Uranosalzlösungen wurden im Ultraroten drei selektive Absorptionsbanden gefunden, von denen die erste ($0\cdot700$ bis $0\cdot900\ \mu$) und die dritte ($1\cdot300$ bis $1\cdot800\ \mu$) Feinstruktur zeigen, während bei der zweiten Bande ($1\cdot000$ bis $1\cdot200\ \mu$) Feinstruktur nicht nachzuweisen war.

7. Bei allen untersuchten Salzlösungen wurde eine mehr oder minder starke Feinstruktur der Absorptionsbanden festgestellt. Die geringen Abweichungen in der Feinstruktur der Absorptionsbanden mit gleichem Kation, aber verschiedenem Anion werden durch das Auftreten von Hydratationseffekten gedeutet.

8. Beim Vergleich verschiedenwertiger Kationen des gleichen Metalls zeigt es sich bei allen Salzlösungen, daß die für ein bestimmtes Kation charakteristische Absorptionsbande bei den niedrigerwertigen Kationen des betreffenden Metalls bei längeren Wellen auftritt als bei den höherwertigen.

I. Einleitung.

Während alle Elemente des periodischen Systems bis zum *Sc* einschließlich in Lösungen farblose Ionen bilden, d. h. solche, deren Absorptionsspektren im Ultraviolett liegen, bilden die dann folgenden Elemente *Ti*, *V*, *Cr*, *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni* und *Cu* in seinen Cuprerverbin-

dungen im Sichtbaren gefärbte positiv geladene Ionen, und zwar sowohl in den flüssigen Lösungen, wie in den gefärbten Gläsern und Kristallen. R. LADENBURG¹⁾ hat zuerst darauf hingewiesen, daß die im sichtbaren Spektrum vorhandene Farbigkeit dieser Ionen durch das Vorhandensein der Elektronen $3d^{10}$ der *M*-Schale zu erklären ist, die von *Sc* bis *Cu* eingebaut werden, nachdem vorher bei *K* und *Ca* schon die Elektronen $4s$ bzw. $4s^2$ der *N*-Schale angebaut worden sind. Das Elektronenschema der Abb. 12 gibt eine Übersicht über die in der vierten Periode herrschenden Verhältnisse.

In den Ionen dieser sogenannten „Übergangselemente“ sind die besonders leicht abtrennbaren Elektronen $4s^2$ nicht mehr vorhanden, auch liegt nicht die stabile Edelgaskonfiguration vor, so daß also die $3d$ -Elektronen für die Absorption der Energiequanten des sichtbaren Lichtes verantwortlich zu machen sind²⁾.

Es erschien von Interesse, einmal systematisch festzustellen, wie weit bei den Ionen der Übergangselemente die sichtbare Absorption ins Ultrarot hineinreicht. Da eine genaue Kenntnis der Ultrarotabsorption des Co^{2+} , Ni^{2+} - und Cu^{2+} -Ions aus einer neueren Arbeit bereits vorlag³⁾, wurden in der vorliegenden Arbeit die Ionen der anderen Übergangselemente *Ti*, *V*, *Cr*, *Mn* und *Fe* besonders mit Rücksicht auf ihre verschiedenartige Wertigkeit untersucht.

Weiterhin versuchten wir festzustellen, ob auch bei den gefärbten Salzlösungen des Urans, welches in der siebenten Horizontalreihe des periodischen Systems seinen Platz hat, Ultrarotabsorption auftrat.

II. Experimentelles.

Die Untersuchungen wurden ausgeführt mit einem im hiesigen Institut gebauten Prismenspiegelspektrometer⁴⁾ mit Glasprisma. Als Strahlungsquelle diente ein NERNST-Stift und als Empfänger ein Thermoelement nach VOEGE⁵⁾. Im Gebiet von 0.65 bis 0.80μ betrug die Spaltbreite 0.3 mm oder 100 bis 160 \AA , im Gebiet von 0.80 bis 1.50μ 0.1 mm bzw. 100 bis 180 \AA . Allgemein war der Abstand der Meßpunkte so, daß zwei Messungen auf eine Spaltbreite entfielen. Jede Meßreihe wurde drei- bis viermal wiederholt. Die Schichtdicken

¹⁾ R. LADENBURG, Naturwiss. 8 (1920) 5. Z. Elektrochem. 26 (1920) 262.

²⁾ M. PESTEMER und P. BERNSTEIN, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935) 121. S. KATO, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 13 (1930) 49. ³⁾ TH. DREISCH und W. TROMMER, Z. physik. Chem. (B) 37 (1937) 37. ⁴⁾ G. BUSS, Z. Physik 82 (1933) 445. A. SCHILLER, Z. Physik 105 (1937) 175. ⁵⁾ W. VOEGE, Physik. Z. 22 (1921) 119.

der untersuchten Lösungen waren 2 bis 10 mm. Bei der Messung wurden stets zwei gleiche Tröge benutzt, von denen der eine die Lösung und der andere das Lösungsmittel enthielt. Zur Berechnung der Absorption diente die Gleichung:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon d},$$

wobei I_0 die vom Lösungsmittel, I die von der Farbsalzlösung durchgelassene Strahlung, ϵ den molaren Extinktionskoeffizienten und d die Schichtdicke bezeichnet. Zur Kontrolle der Justierung dienten die bekannten Banden des Wassers und des Benzols.

III. Absorptionsmessungen an Lösungen anorganischer Salze.

1. Eisensalze.

a) Lösungen von Aquosalzen des zweiwertigen Eisens.

Es wurden die wässrigen Lösungen der folgenden Salze untersucht:

Ferrochlorid $FeCl_2 \cdot 6 H_2O$ (Abb. 1, I), Ferrobromid $FeBr_2 \cdot 6 H_2O$ (Abb. 1, II), Ferrojodid $FeJ_2 \cdot 6 H_2O$ (Abb. 1, III), Ferrosulfat $FeSO_4$

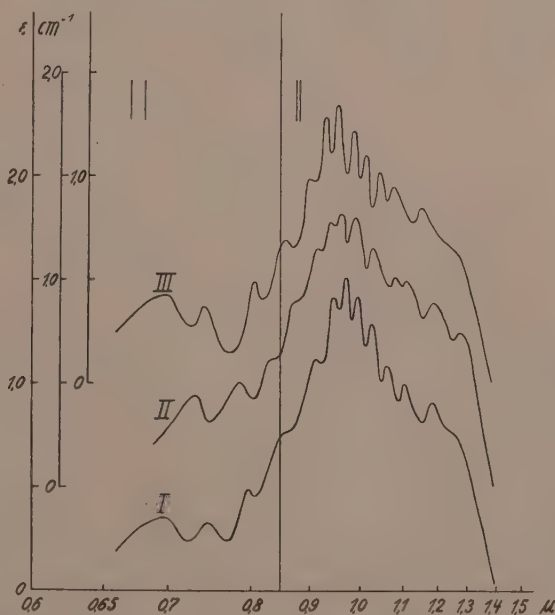


Abb. 1. Die Ultrarotabsorption von Ferrochlorid (Kurve I), Ferrobromid (Kurve II) und Ferrojodid (Kurve III).

$\cdot 7 H_2O$ (Abb. 2. I) und Ferroammoniumsulfat $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6 H_2O$ (Abb. 2. II). Die Konzentration sämtlicher Lösungen war 0.5 mol.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind mehrere Kurven in eine Figur gezeichnet. Die Anfangspunkte der Ordinaten sind um gleiche Beträge nach oben verschoben.

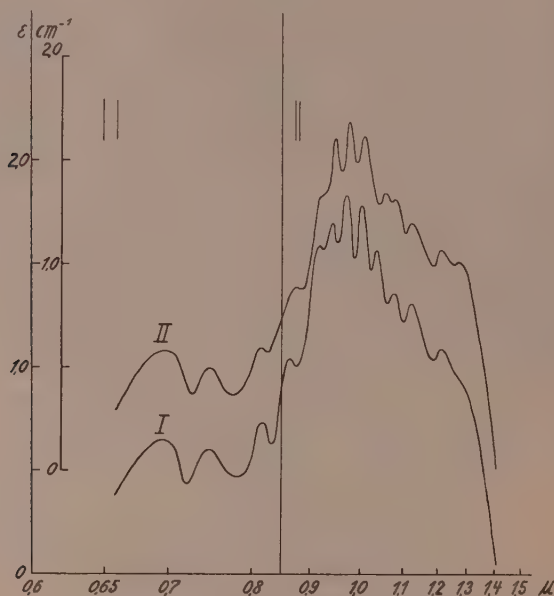


Abb. 2. Die Ultrarotabsorption von Ferrosulfat (Kurve I) und Ferroammoniumsulfat (Kurve II).

Alle Salze zeigen eine fast gleichartige Absorption, die durch das Hexaquoferroion zustande kommt. In der folgenden Tabelle 1 sind die Absorptionsmaxima zusammengestellt.

Die auftretenden geringen Abweichungen in der Feinstruktur der Banden und in der Lage des Maximums weisen auf einen Einfluß des Anions hin, der dadurch erklärt werden kann, daß die Hydratationskräfte bei verschiedenen Anionen nicht gleich groß sind¹⁾.

¹⁾ G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 317. R. SUHRMANN und F. BREYER, Z. physik. Chem. (B) 20 (1933) 17; (B) 23 (1933) 193.

Tabelle 1. Absorptionsmaxima von wässrigen Ferrosalzlösungen im nahen Ultrarot.

(Die eingeklammerten Maxima treten nur schwach auf.)

$[Fe(OH_2)_6]Cl_2$		$[Fe(OH_2)_6]Br_2$		$[Fe(OH_2)_6]J_2$		$[Fe(OH_2)_6]SO_4$		$[Fe(OH_2)_6]SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$	
μ	ν	μ	ν	μ	ν	μ	ν	μ	ν
0.696	14368	0.728	13736	0.696	14368	0.695	14388	0.696	14368
0.743	13459	0.782	12788	0.739	13532	0.742	13477	0.744	13441
(0.793)	12610	(0.832)	12019	0.803	12453	0.818	12225	0.814	12285
(0.850)	11765	(0.877)	11403	0.854	11710	0.865	11561	0.877	11403
0.911	10977	0.912	10965	(0.894)	11186	(0.914)	10941	(0.918)	10893
0.943	10604	0.936	10684	0.928	10776	0.940	10638	0.947	10560
0.970	10309	0.958	10438	0.952	10504	0.966	10352	0.973	10278
0.994	10060	0.990	10101	0.982	10183	1.002	9980	1.005	9950
1.026	9747	1.026	9747	1.010	9900	1.046	9560	1.057	9461
1.057	9461	1.077	9285	1.040	9615	1.076	9294	1.076	9294
1.102	9074	1.105	9050	1.072	9328	1.118	8945	1.118	8945
1.182	8460	1.181	8467	1.140	8772	1.210	8264	1.210	8264
		1.275	7843					(1.270)	7874

Es lassen sich folgende Aussagen machen:

1. Bei den Ferrohalogenidlösungen zeigt das Absorptionsmaximum eine Verschiebung nach kurzen Wellen in der Reihenfolge Chlorid, Bromid, Jodid. Die Stärke der Absorption beim Chlorid ($\epsilon=1.51$) ist größer als beim Bromid ($\epsilon=1.32$) und beim Jodid ($\epsilon=1.35$).

2. Ferrosulfat und Ferroammoniumsulfat zeigen hinsichtlich der Feinstruktur bessere Übereinstimmung der einzelnen Maxima als die Halogenide. Jedoch absorbiert Ferrosulfat ($\epsilon=1.84$) etwa 10% stärker als Ferroammoniumsulfat ($\epsilon=1.68$). Das Hauptmaximum des Sulfats ist im Vergleich zum Chlorid nach kurzen Wellen verschoben.

Für Ferrosulfat und Ferroammoniumsulfat findet DREISCH¹⁾ das Hauptmaximum bei 0.95 μ und Nebenmaxima bei 1.07 und 1.18 μ und weist auf Andeutungen einer Feinstruktur hin. ANDERSON²⁾ untersucht $FeCl_2$ und $FeSO_4$ und findet deren Absorptionsmaxima bei 1.02 bzw. 1.04 μ . Die Absorptionsintensitäten werden von ANDERSON im Vergleich zu denjenigen der Verfasser zu klein gefunden. Da ANDERSON mit einer unempfindlicheren Apparatur als die Verfasser arbeitet und im Gebiet von 0.677 bis 1.300 μ nur bei zehn verschiedenen Wellenlängen mißt, zeigen seine Kurven auch keine Feinstruktur.

¹⁾ TH. DREISCH, Z. Physik 40 (1927) 714.

²⁾ J. S. ANDERSON, Proc. Roy.

Soc. Edinburgh 33 (1913) 35.

Es wurde weiterhin versucht, die Absorption von Hexamminferrokomplexen, deren einwandfreie Existenz in wässriger Lösung von WEITZ und MÜLLER¹⁾ sichergestellt wurde, zu messen, um eine eventuelle Verschiebung des Maximums beim Austausch der OH_2 -Gruppen gegen NH_3 -Gruppen festzustellen. Diese Verschiebungen sind bei Kupfer- und Nickelsalzlösungen von DREISCH und TROMMER festgestellt worden²⁾. Die von den Verfassern hergestellten Hexamminferrosalzlösungen waren jedoch nicht beständig, da sie infolge Bildung von $Fe(OH)_2$ und später $Fe(OH)_3$ getrübt wurden, so daß keine einwandfreien Messungen durchgeführt werden konnten.

b) Lösungen von Aquosalzen des dreiwertigen Eisens.

Die wässrigen Ferrisalzlösungen zeigen alle ultrarote Absorption, wobei das Absorptionsmaximum nach Messungen von COBLENTZ³⁾, HOUSTOUN⁴⁾, ANDERSON⁵⁾, JONES⁶⁾ und DREISCH⁷⁾ je nach der Konzentration sich im Gebiet von 0.78 bis 0.85μ verschiebt. Diese erhebliche Verschiebung des Maximums ist bei den Ferrisalzen eine Folge der verschiedenen starken Hydrolyse. Die einzige Ausnahme bildet das Ferribromid, welches nach den Messungen von ANDERSON ein Absorptionsmaximum in der Gegend von 1.0μ zeigt und außerdem etwa fünf- bis sechsmal so stark absorbiert wie die übrigen Ferrisalze. ANDERSON versucht den abweichenden Charakter dieser Lichtabsorption auf die Bildung von freiem Brom zurückzuführen. Diese Annahme ist nicht wahrscheinlich, da für Brom in der Gegend von 1.0μ keine Absorptionsbanden bekannt sind.

Die Messung einer 0.5 mol. wässrigen $FeBr_3$ -Lösung durch die Verfasser ergab die in Abb. 3, I gezeichnete Kurve, die in der Lage des Maximums mit dem von ANDERSON gemessenen Werte übereinstimmt. Allerdings ist die Absorptionskurve nicht reinem Ferribromid zuzuschreiben.

Denn die Kurve I (Abb. 3) zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit der Absorptionskurve von $FeBr_2$ (Abb. 1, II); nur ist im Gebiet zwischen 0.700 und 1.000μ die Absorption des $FeBr_3$ verhältnismäßig

¹⁾ E. WEITZ und H. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 364.

²⁾ TH. DREISCH und W. TROMMER, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 37. ³⁾ W. W. COBLENTZ, Bull. Bur. Stand. **7** (1911) 656. ⁴⁾ R. A. HOUSTOUN, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **31** (1911) 521. Physik. Z. **14** (1913) 424. ⁵⁾ J. S. ANDERSON, Proc.

Roy. Soc. Edinburgh **33** (1913) 35. ⁶⁾ H. C. JONES, Carnegie Institution of Washington, Publications **1919**, 260. ⁷⁾ TH. DREISCH, Z. Physik **40** (1927) 714.

stärker als diejenige des $FeBr_2$. Auch die Lagen sämtlicher Nebenmaxima sind bis auf kleine Differenzen identisch mit denjenigen des $FeBr_2$.

Es ist daher anzunehmen, daß die gemessene Absorption in der Hauptsache durch das Ferroion hervorgerufen wird, welches vermut-

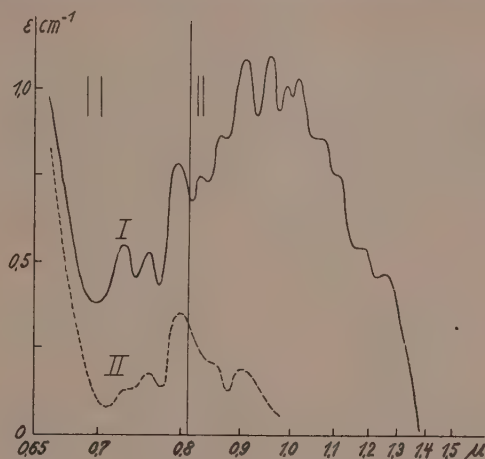


Abb. 3. Die Ultrarotabsorption von Ferribromid.

Kurve I: $FeBr_3$ in wässriger Lösung. Kurve II: Differenzkurve aus den Absorptionskurven einer Lösung von $FeBr_3$ (Kurve I) und einer im Hauptmaximum bei 0.956μ gleich stark absorbierenden Lösung von $FeBr_2$ (Abb. 1, II).

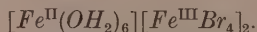
lich als Verunreinigung im $FeBr_3$ enthalten ist. Tatsächlich ergibt sich auch aus der chemischen Literatur¹⁾, daß es sehr schwierig ist,

Tabelle 2. Absorptionsmaxima einer wässrigen Lösung von $FeBr_3$.

μ	ν	μ	ν
0.727	13755	(0.983)	10173
0.755	13245	1.014	9862
0.790	12658	1.060	9434
(0.831)	12034	1.094	9141
0.866	11547	1.180	8475
0.907	11025	1.252	7987
0.956	10460		

¹⁾ GMELINS Handbuch der anorg. Chemie, Nr. 59. 8. Aufl. Berlin 1932. S. 330ff.

Präparate darzustellen, die *Fe* und *Br* im Verhältnis 1 : 3 enthalten. In wässriger Lösung wird meist als höchste Sättigungsstufe Fe_3Br_8 erhalten. Diese Verbindung ist als ein Eisen(II,III)-bromid gemäß der Formel $Fe^{II}[Fe^{III}Br_4]_2$ mit koordinativ vierwertigem Fe^{III} im Komplex aufzufassen. Für das Hexahydrat ergibt sich dann im Sinne A. WERNERS die Formel:



Die voranstehende Auffassung dürfte der wahre Grund für die abweichende Absorption der wässrigen $FeBr_3$ -Lösungen sein, die somit nicht allein dem $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ -Ion, sondern in hohem Maße dem $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$ -Ion zuzuschreiben ist. Bildet man die Differenzkurve aus den Absorptionskurven einer Lösung von $FeBr_3$ (Abb. 3, I) und

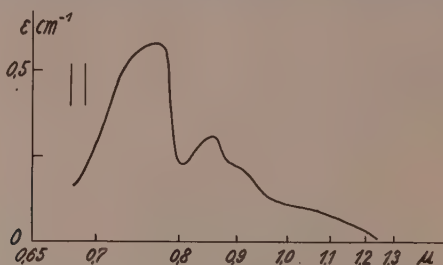


Abb. 4. Die Ultrarotabsorption einer 0.1 mol. wässrigen $FeCl_3$ -Lösung.

einer im Hauptmaximum bei 0.956μ gleich stark absorbierenden Lösung von $FeBr_2$ (Abb. 1, II), so ergibt sich die Kurve II der Abb. 3. Diese Kurve dürfte die dem reinen Ferriion zukommende charakteristische Absorptionsbande in der Gegend von 0.800μ darstellen. Zum Vergleich betrachte man die Absorptionskurve einer von den Verfassern gemessenen 0.1 mol. wässrigen Lösung von Ferrichlorid $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (Abb. 4).

Diese Lösung zeigt Banden bei 0.774 und 0.863μ , während die Differenzkurve Banden bei 0.790 und 0.900μ aufweist. Auch in der Intensität der Absorption ergibt sich größenordnungsgemäß eine Übereinstimmung. Der Extinktionskoeffizient der $FeCl_3$ -Lösung wurde mit 0.58 gemessen, die Differenzkurve ergibt einen Wert von 0.3 . ANDERSON¹⁾ findet das Maximum einer 0.1 mol. wässrigen

¹⁾ J. S. ANDERSON, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **33** (1913) 35.

$FeCl_3$ -Lösung bei 0.788μ und einen Wert von 0.49 für den Extinktionskoeffizienten. Ebenfalls wurde von den Verfassern eine 1.0 mol. Lösung von $FeCl_3$ gemessen. Das Maximum verschob sich hierbei nach 0.84μ . DREISCH¹⁾ findet das Maximum einer gesättigten Lösung bei 0.83μ .

2. Mangansalze.

Lösungen von Manganosalzen.

Die wässrige Lösung von $MnCl_2 \cdot 4 H_2O$ in 1.0 und 2.0 mol. Konzentration wurde im Gebiet von 0.6 bis 1.6μ auf Absorption untersucht. Es konnte jedoch keinerlei Absorption nachgewiesen werden. Die schwach rosa gefärbte Lösung absorbiert im Sichtbaren in der Gegend von 5100 \AA^2).

3. Chromsalze.

Lösungen von Chromosalzen.

Ultrarote Absorptionsbanden wurden bisher bei Chromsalzen nicht festgestellt. DREISCH³⁾ findet bei Chromisulfat bei 0.65μ starke Absorption, die bis 0.75μ abfällt, um weiterhin bis 1.3μ sehr gering zu bleiben. COBLENTZ⁴⁾ findet ebenfalls bis 1.5μ keine Absorption. Die untersuchten Komplexverbindungen mit dreiwertigem kationischem Cr -Komplex⁵⁾ zeigen die für das Zentralatom Cr charakteristische langwelligste Bande im Gebiet von 5000 bis 6000 \AA . Es erschien somit aussichtslos, bei Salzen des dreiwertigen Chroms Ultrarotabsorption feststellen zu wollen. Daher wurden von den Verfassern Lösungen mit zweiwertigem kationischem Chromkomplex hergestellt und untersucht.

Eine Lösung von $CrCl_2$ erhält man leicht durch Reduktion einer wässrigen $CrCl_3$ -Lösung mittels Zn und HCl bei Luftabschluß. Die Lösung ist himmelblau gefärbt und wird später grünlich (Rückbildung von Chromisalz). Nach KNIGHT und RICH⁶⁾ ist eine kalte und verdünnte Lösung blau gefärbt und besteht aus $[Cr(OH_2)_4]Cl_2$, während eine heiße, saure und konzentrierte Lösung grün gefärbt ist und $[Cr(OH_2)_3Cl]Cl$ enthält. Da die von den Verfassern dargestellte Lösung schwach sauer war, lag den Absorptionsmessungen wahrscheinlich

¹⁾ TH. DREISCH, Z. Physik **40** (1927) 714. ²⁾ S. KATO, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **13** (1930) 49. ³⁾ TH. DREISCH, Z. Physik **40** (1927) 714.

⁴⁾ W. W. COBLENTZ, Sci. Pap. Bur. Stand. **1918**, 657, Nr. 325. ⁵⁾ R. TSUCHIDA und M. KOBAYASHI, Bull. chem. Soc. Japan **13** (1938) 471. ⁶⁾ W. A. KNIGHT und E. M. RICH, J. chem. Soc. London **99** (1911) 87.

ein Gemisch beider Formen zugrunde. Eine $CrBr_2$ -Lösung erhält man in ähnlicher Weise durch Kochen einer verdünnten CrO_3 -Lösung mit HBr und Reduktion mittels Zn . Die Konzentration der beiden dargestellten Lösungen war 0.5 mol.

Die beiden gemessenen Lösungen zeigen übereinstimmend in der Gegend von 0.8μ eine Bande mit feinerer Struktur. Dabei wurde der Extinktionskoeffizient fast gleich groß gefunden. Es ist jedoch zu

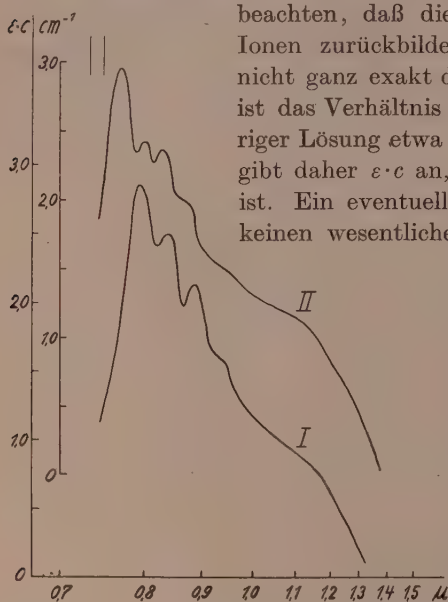


Abb. 5. Die Ultrarotabsorption von Chromo-chlorid (Kurve I) und Chromobromid (Kurve II) in wässriger Lösung.

beachten, daß die Lösungen sehr leicht Cr^{3+} -Ionen zurückbilden, so daß der Chromgehalt nicht ganz exakt definiert ist. Nach DOERING¹⁾ ist das Verhältnis von $CrCl_2$ zu $CrCl_3$ in wässriger Lösung etwa 1:4. Die Ordinate der Abb. 5 gibt daher $\epsilon \cdot c$ an, wobei c nicht genau bekannt ist. Ein eventueller Chromgehalt übt übrigens keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage der

Bande aus, da Cr^{3+} -Ion, wie bereits erwähnt wurde, im Gebiet bei 0.8μ nicht mehr absorbiert. Ebenfalls stören nicht die in der Lösung vorhandenen Zn^{2+} -Ionen; sie können nur sehr geringfügige Verbreiterungen bzw. Verschiebungen der Absorptionsbande hervorrufen. Derartige durch Fremdionen bedingte Effekte sind von KORTÜM²⁾ und SUHRMANN und BREYER³⁾ genau untersucht worden. Zur Kontrolle wurde übrigens eine wässrige $ZnCl_2$ -Lösung gemessen, die im untersuchten Gebiet keinerlei Absorption zeigt. Die Absorptionsmaxima sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Das Bromid zeigt hinsichtlich sämtlicher Maxima eine Verschiebung nach kurzen Wellen gegenüber dem Chlorid.

¹⁾ TH. DÖRING, J. prakt. Chem. (2) **66** (1902) 65. ²⁾ G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 317. ³⁾ R. SUHRMANN und F. BREYER, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17; (B) **23** (1933) 193.

Tabelle 3. Absorptionsmaxima von wässrigen $CrCl_2$ - und $CrBr_2$ -Lösungen im nahen Ultrarot.

$CrCl_2$		$CrBr_2$	
μ	ν	μ	ν
0.792	12626	0.770	12987
0.838	11933	0.802	12469
0.885	11299	0.827	12092
(0.936)	10684	(0.873)	11455

4. Vanadiumsalze.

a) Lösungen von Vanadylsalzen.

Es wurden untersucht Vanadylchlorid $(VOCl_2)_2 \cdot 5 H_2O$ (=Divanadyltetrachlorid) und Vanadylsulfat $VOSO_4 \cdot 2 H_2O$, in denen V das zweiwertige Kation VO^{2+} bildet. Die Konzentration der beiden untersuchten wässrigen Vanadylsalzlösungen war 0.1 mol.

Die Lösungen zeigen im Gebiet von 0.8 μ sehr starke ultrarote Absorption. Die Absorptionsbande hat bei beiden Lösungen eine gut nachweisbare Feinstruktur von gleichem Typus, deren Maxima in Tabelle 4 zusammengestellt sind. Sämtliche Maxima des Sulfats zeigen beim Vergleich mit denjenigen des Chlorids eine Verschiebung nach kurzen Wellen.

Es ist zu beachten, daß das VO^{2+} -Ion kein Atomion, sondern ein Molekülion ist. Seine Einreihung in das in Abb. 12 angegebene Elektronenschema

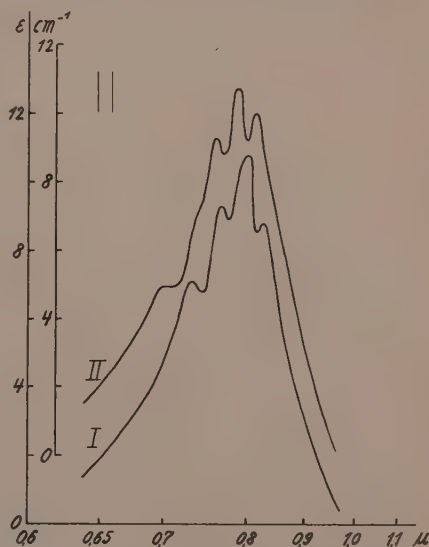


Abb. 6. Die Ultrarotabsorption von Vanadylchlorid (Kurve I) und Vanadylsulfat (Kurve II).

des periodischen Systems ist somit nicht gerechtfertigt. Dieses Kation wurde aber vor allem deswegen untersucht, weil seine ultrarote Absorption noch nicht bekannt war. Außerdem wurden die Vanadylsalze zur Herstellung der unter b) und c) beschriebenen Vanadi- und

Tabelle 4. Absorptionsmaxima von wässrigen Vanadylsalzlösungen im nahen Ultrarot.

$VOCl_2$		$VO SO_4$	
μ	ν	μ	ν
0·727	13755	0·697	14347
0·766	13055	0·756	13228
0·803	12453	0·784	12755
0·830	12048	0·814	12285

Vanadosalze benötigt, so daß es wichtig war festzustellen, ob der Ausgangsstoff bereits Ultrarotabsorption besaß.

AUGER und EICHNER¹⁾ untersuchten Vanadylsulfat im Sichtbaren und finden eine zum Roten hin ansteigende Absorption, können aber das Maximum nicht angeben, da sie nur bis 0·7 μ messen. Die von den Verfassern im Gebiet von 0·65 bis 0·70 μ gefundene Absorption stimmt mit derjenigen der obigen Autoren überein.

b) Lösungen von Vanadisalzen.

Vanadisalzlösungen, das sind solche mit dreiwertigem Kation V^{3+} , erhält man leicht durch Reduktion wässriger Vanadylsalzlösungen mittels Zn und entsprechender Säure. Es wurden nach dieser Methode Lösungen verschiedener Konzentration (0·5 bis 2·0 mol.) von Vanadichlorid VCl_3 und Vanadisulfat $V_2(SO_4)_3$ hergestellt. Dabei geht die Lösungsfarbe von Blau in Grün über. Die Messungen mit dem Ultrarotspektrometer ergaben bei 0·65 μ Absorption, die bis 0·75 μ abfiel, um dann im Gebiet von 0·80 bis 1·10 μ völlig zu verschwinden. Da die Absorptionsbande des VO^{2+} -Ions bei 0·80 μ nicht auftrat, enthielt die Lösung somit nur V^{3+} -Ionen.

Um die Lage des Absorptionsmaximums im Sichtbaren genau zu bestimmen, wurde eine photoelektrische Meßmethode²⁾ angewandt. Als Photozelle diente eine Cäsopreßzelle für den Bereich von etwa 5000 bis 8000 Å und als Monochromator ein HILGER-Glasspektrometer. Die so erhaltenen Absorptionskurven für 0·5 mol. saure Lösungen von $V_2(SO_4)_3$ (Kurve I) und VCl_3 (Kurve II) sind in Abb. 7 dargestellt.

Beide Lösungen zeigen das Absorptionsmaximum bei 0·610 μ . Die nach der photoelektrischen Methode erhaltenen Kurven stimmen

¹⁾ V. AUGER und C. EICHNER, C. R. Acad. Sci. Paris 185 (1927) 208.

²⁾ W. GIRKE, Diss. Bonn 1934.

im Gebiet von 0.65 bis 0.70μ mit den nach der ursprünglichen Methode erhaltenen Kurven größenordnungsmäßig befriedigend überein.

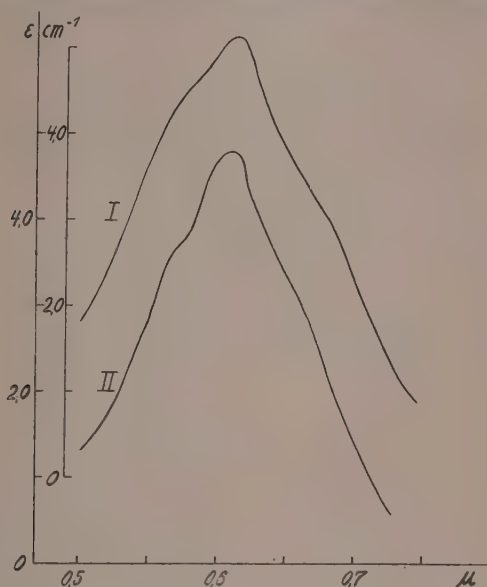


Abb. 7. Die Absorption von Vanadisulfat (Kurve I) und Vanadichlorid (Kurve II).

KATO¹⁾ findet das Maximum von angesäuerten Vanadisalzlösungen ebenfalls bei 0.610μ , zeichnet jedoch keine Kurven und macht auch keinerlei sonstige Angaben über die Stärke der Absorption.

c) Lösungen von Vanadosalzen.

Vanadosalzlösungen (Kation V^{2+}) werden erhalten durch Reduktion von wässrigen Vanadisalzlösungen (Kation V^{3+}) mittels Zn und Säure bei Luftabschluß. Dabei schlägt die Farbe der Lösung von Grün nach Violett um. Die von den Verfassern hergestellten Lösungen von Vanadochlorid VCl_2 und Vanadosulfat VSO_4 hatten eine 0.2 mol. Konzentration.

Vanadochlorid (Abb. 8, I) zeigt das Hauptmaximum bei 0.840μ , Vanadosulfat (Abb. 8, II) zeigt es bei 0.862μ . In vorliegendem Falle findet also im Gegensatz zu den Vanadylsalzlösungen eine Verschie-

¹⁾ S. KATO, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Tokyo **13** (1930) 49.

bung nach langen Wellen beim Übergang vom Chlorid zum Sulfat statt. Die Intensität wurde beim Chlorid und Sulfat gleich groß gefunden. In Tabelle 5 sind die Absorptionsmaxima zusammengestellt.

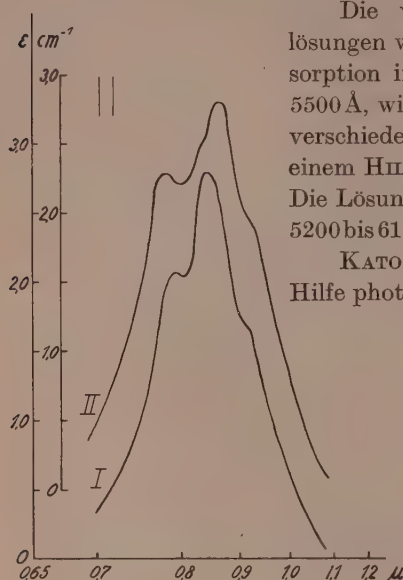


Abb. 8.

Die Ultrarotabsorption von Vanadochlorid (Kurve I) und Vanadosulfat (Kurve II).

phosphorographischen Methode, die nur geringe Genauigkeit hat³⁾. Er kann somit nur ungefähre Werte für die Lagen der Maxima erhalten. Dieses erkennt man auch, wenn man die von ihm angegebenen

Tabelle 5. Absorptionsmaxima von Vanadochlorid und Vanadosulfat im nahen Ultrarot.

VCl_2		VSO_4	
μ	ν	μ	ν
0.792	12626	0.777	12870
0.840	11905	0.862	11600

¹⁾ S. KATO, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 13 (1930) 49. ²⁾ S. KATO, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo 12 (1930) 230. ³⁾ CL. SCHAEFER und F. MATOSI, Das ultrarote Spektrum. Berlin 1930. S. 31.

Die violette Farbe der Vanadosalzlösungen wird hervorgerufen durch eine Absorption im Sichtbaren in der Gegend von 5500 Å, wie sich aus okularen Beobachtungen verschiedener Schichtdicken der Lösung mit einem HILGERSchen Glasspektrometer ergab. Die Lösungen zeigen eine breite Bande von 5200 bis 6100 Å mit einem Maximum bei 5500 Å.

KATO¹⁾ findet für VCl_2 und VSO_4 mit Hilfe photographischer Aufnahmen im Sicht-

baren zwei selektive Absorptionsmaxima bei 5400 und 5600 Å und im Ultraroten zwei Maxima bei 7660 und 8200 Å. Der Grund für die auftretenden Wellenlängendifferenzen im Ultraroten beim Vergleich seiner Absorptionsmaxima mit denen der Verfasser (z. B. beim VCl_2 Differenz von 260 bzw. 200 Å) scheint in der Verschiedenheit der Methoden zu liegen. Denn KATO²⁾ arbeitet im Ultraroten nach der

phosphorographischen Methode, die nur geringe Genauigkeit hat³⁾. Er kann somit nur ungefähre Werte für die Lagen der Maxima erhalten. Dieses erkennt man auch, wenn man die von ihm angegebenen

ultraroten Absorptionsmaxima für Kupfer-, Nickel- und Kobaltsalze mit den von DREISCH und TROMMER¹⁾ gemessenen Werten vergleicht. Es finden sich z. B. bei den Kupfersalzen Abweichungen von 370 Å. Auch findet KATO keinerlei Feinstruktur der Absorptionsbanden und nicht die geringen Verschiebungen des Maximums bei Lösungen mit gleichem Kation, aber verschiedenem Anion.

Wenn man zusammenfassend die Absorption der drei verschiedenen Vanadiumionen miteinander vergleicht, so läßt sich folgendes aussagen:

1. VO^{2+} - und V^{2+} -Ionen in wässriger Lösung zeigen ultrarote Absorption mit einem Maximum bei 0'800 bzw. 0'850 μ , während V^{3+} -Ion bei 0'610 μ absorbiert.

2. Die Absorptionsintensität der Vanadylsalze ist etwa doppelt so groß wie die der Vanadisalze und etwa viermal so groß wie die der Vanadosalze.

3. Die Absorptionsbanden zeigen bei Ionen der gleichen Art gute Übereinstimmung hinsichtlich Form und Lage der Maxima. Die Struktur der Bande ist verschieden bei Ionen verschiedener Wertigkeitsstufe.

Nach LIFSCHITZ²⁾ treten bei Vanadiumsalzen im Gegensatz zu anderen Metallsalzen zwischen 2000 und 8000 Å wenige und nur äußerst verwaschene Absorptionsstreifen auf; dagegen zeigen die von den Verfassern untersuchten Ultrarotspektren ganz charakteristische Frequenzen für die verschiedenwertigen Kationen.

5. Titansalze.

Lösungen von Titanosalzen.

Bei Titansalzlösungen wurden bisher keine ultraroten Absorptionsbanden gefunden. Da das vierwertige Ti^{4+} -Ion Edelgaskonfiguration besitzt (siehe Abb. 12), erschien es aussichtslos, bei Lösungen des vierwertigen Titans Ultrarotabsorption feststellen zu wollen. Außerdem ist bekannt, daß z. B. das farblose $TiCl_4$ im Ultraviolett absorbiert³⁾. Es wurden daher von den Verfassern Titanosalzlösungen, das sind solche mit dreiwertigem Ti -Kation, hergestellt und untersucht.

¹⁾ TH. DREISCH und W. TROMMER, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 37.

²⁾ I. LIFSCHITZ, Kurzer Abriß der Spektroskopie und Kolorimetrie. Leipzig 1927. S. 229ff.

³⁾ S. KATO, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. Tokyo **13** (1930) 49. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **127** (1923) 169.

Wässrige angesäuerte Lösungen von $TiCl_3$ und $TiBr_3$ erhält man leicht durch Auflösen von metallischem Titan in den entsprechenden

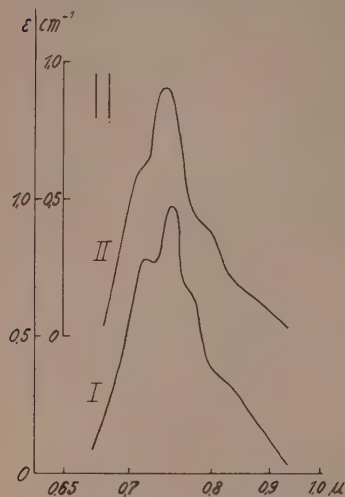


Abb. 9. Die Ultrarotabsorption von Titanochlorid (Kurve I) und Titanobromid (Kurve II).

Halogenwasserstoffsäuren. Diese Lösungen sind violett gefärbt. Eine durch den Handel bezogene Lösung von $TiCl_3$ zeigte qualitativ und quantitativ die gleiche Absorption wie die selbsthergestellte Lösung. Die Absorptionskurven von 1.5 mol. $TiCl_3$ - und $TiBr_3$ -Lösungen sind in Abb. 9 gezeichnet.

Beide Lösungen zeigen eine gleichartige Absorption im Gebiet von 0.680 bis 0.900 μ , wobei die Feinstruktur der Absorptionskurve des Chlorids ausgeprägter ist als diejenige des Bromids. Der Extinktionskoeffizient des Chlorids ($\epsilon = 0.97$) ist größer als der des Bromids ($\epsilon = 0.90$). In Tabelle 6 sind die Absorptionsmaxima zusammengestellt.

Tabelle 6. Absorptionsmaxima von Titanochlorid und Titanobromid.

$TiCl_3$		$TiBr_3$	
μ	ν	μ	ν
0.717	13947	0.715	13986
0.744	13441	0.738	13500
(0.766)	13055	(0.800)	12500

Ähnlich wie bei den Ferrohalogenidlösungen ist das Absorptionsmaximum des Bromids gegenüber dem Chlorid nach Violett verschoben. Die violette Farbe der Titanosalzlösungen rührt her von einer Absorptionsbande im Sichtbaren mit einem Maximum bei 5010 Å¹⁾.

6. Uransalze.

Lösungen von Uransalzen.

Bei Uranylsalzlösungen, die in wässriger Lösung das zweiwertige Kation UO_2^{2+} bilden, wurde im Ultraroten keine Absorption festgestellt²⁾.

1) S. KATO, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **13** (1930) 49.

2) TH. DREISCH, Z. Physik **40** (1927) 714.

Es wurden daher von den Verfassern Uranosalze, das sind solche mit vierwertigem Kation U^{4+} , hergestellt und untersucht. Die wässrige Lösung dieser Salze zeigt eine dunkelgrüne Färbung.

Man erhält wässrige angesäuerte Uranosalzlösungen leicht durch Reduktion von Uranylsalzlösungen mittels Zn und entsprechender Säure. Es wurden nach dieser Methode aus Uranylsulfat $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$, Uranylchlorid $UO_2Cl_2 \cdot 3.5H_2O$ und Uranylbromid $UO_2Br_2 \cdot 7H_2O$ Lösungen von Uranosulfat $U(SO_4)_2$, Uranochlorid UCl_4 und Uranobromid UBr_4 hergestellt. Dabei geht die Lösungsfarbe von Gelb in Grün über. Die Uranosalze sind in saurer Lösung selbst bei längerem Stehen an der Luft ziemlich beständig¹⁾. Da die Uranosalzlösungen auch das entsprechende Zn -Salz enthielten, wurden auch reine $ZnCl_2$ - und $ZnSO_4$ -Lösungen untersucht. Hierbei ergab sich, daß diese Zn -Lösungen im Gebiet von 1.40 bis 2.00μ infolge Hydrolyse eine Veränderung der dort auftretenden Wasserbanden hervorrufen; ähnliche Effekte wurden auch von SUHRMANN und BREYER²⁾ bei $MgCl_2$ und $MgSO_4$ beobachtet. Deshalb wurden die Uranosalzlösungen nicht gegen H_2O als Lösungsmittel gemessen, sondern gegen Lösungen von $ZnSO_4$, $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$, die Zn^{2+} -Ionen in gleicher Konzentration wie die Uranosalzlösungen enthielten. Die in dieser Weise für 0.1 mol. Uranosalzlösungen erhaltenen Absorptionskurven sind in Abb. 10 dargestellt.

Alle Lösungen zeigen in ihrem Typus eine fast gleichartige Ultratabsorption, die durch das Uranoion hervorgerufen wird. In der folgenden Tabelle 7 sind die Absorptionsmaxima zusammengestellt.

Tabelle 7. Absorptionsmaxima von Uranochlorid, Uranobromid und Uranosulfat.

UCl_4		UBr_4		$U(SO_4)_2$	
μ	ν	μ	ν	μ	ν
0.732	13661	0.752	13298	0.748	13369
0.802	12469	0.820	12195	0.800	12500
0.850	11765	0.852	11737	0.837	11947
0.892	11211	0.878	11390	0.874	11442
1.054	9488	1.054	9488	1.070	9346
1.355	7380	1.358	7364	1.375	7273
1.425	7018	1.425	7018	1.425	7018
1.480	6757	1.488	6720	1.480	6757
1.522	6570	1.542	6485	1.528	6545

¹⁾ C. ZIMMERMANN, Liebigs Ann. Chem. **213** (1882) 303. ²⁾ R. SUHRMANN, und F. BREYER, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17; (B) **23** (1933) 193.

Es sind im Gebiet von 0.700 bis 2.000μ hauptsächlich drei selektive Absorptionsbanden zu unterscheiden, von denen die erste (0.700 bis 0.900μ) und die dritte (1.300 bis 1.800μ) eine gut nachweisbare

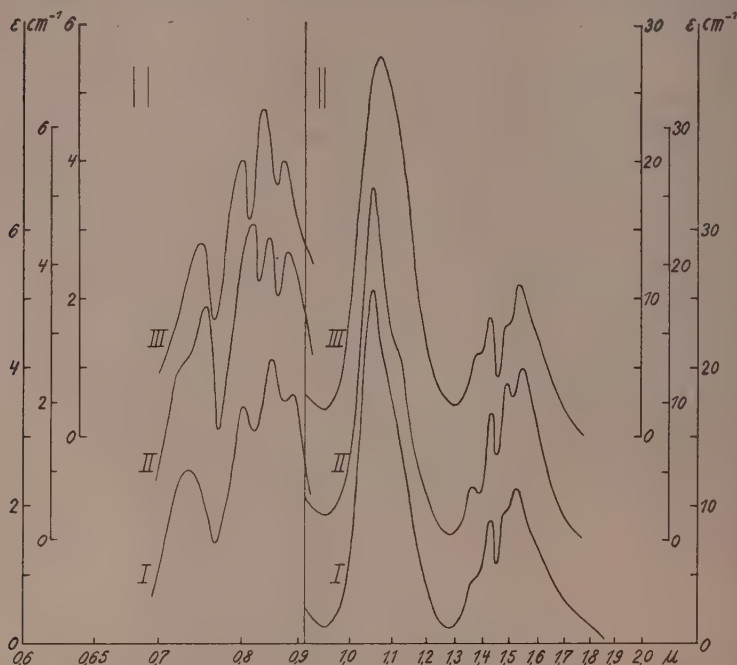


Abb. 10. Die Ultrarotabsorption von Uranochlorid (Kurve I), Uranobromid (Kurve II) und Uranosulfat (Kurve III). Für die Messungen bis 0.910μ gilt der linke Maßstab, sonst der rechte.

Feinstruktur zeigen, während bei der zweiten Bande (1.000 bis 1.200μ) mit den vorhandenen Mitteln eine solche nicht nachzuweisen war.

Über diese drei Hauptabsorptionsgebiete läßt sich folgendes aussagen:

1. Im kurzwelligen Gebiet tritt eine breite komplexe Bande auf, die aus vier Teilbanden besteht. Während bei Chlorid und Sulfat die dritte Teilbande das Maximum der Extinktion aufweist, absorbiert das Bromid in der zweiten Teilbande am stärksten. Die Hauptmaxima des Bromids und des Sulfats sind im Vergleich zum Chlorid nach Violett verschoben.

2. Die zweite selektive Absorptionsbande bei $1'054$ bzw. $1'070 \mu$ zeigt einen sehr steilen Anstieg und Abfall bei allen Lösungen.

3. Die breite Bande im längerwelligen Gebiet besitzt vier Maxima, von denen das zweite und vierte besonders ausgeprägt sind. Das langwelligste Maximum besitzt den größten Extinktionskoeffizienten.

4. Die Stärke der Absorption in den drei selektiven Absorptionsbändern verhält sich ungefähr wie $1:6:2'5$. In Tabelle 8 sind die gemessenen Werte der Extinktionskoeffizienten zusammengestellt.

Tabelle 8.

Extinktionswerte der Absorptionsmaxima von Uranosalzlösungen.

UCl_4		UBr_4		$U(SO_4)_2$	
λ μ	ϵ cm^{-1}	λ μ	ϵ cm^{-1}	λ μ	ϵ cm^{-1}
0'850	4'14	0'820	4'60	0'837	4'77
1'054	25'6	1'054	25'7	1'070	27'6
1'522	11'0	1'542	12'3	1'528	10'5

Messungen an Uranosalzen im Gebiet von 4000 bis 7000 Å liegen vor von EPHRAIM und MEZENER¹⁾ und von KATO²⁾. KATO untersucht 0'05 mol. wässrige Lösungen von UCl_4 und findet sieben selektive Absorptionsbanden im Gebiet von 4274 bis 6725 Å; EPHRAIM und MEZENER untersuchen Reflexionsspektren von Pulvern und Kristallen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft und finden die gleichen Spektren wie KATO, die sich häufig durch linienhafte Schärfe auszeichnen. Die von den Verfassern gefundenen Ultrarotspektren passen sich in ihrem Charakter und in der Schärfe der Maxima gut den sichtbaren Spektren an.

DREISCH³⁾ findet bei der Untersuchung eines Uranglases vier ultrarote Absorptionsbanden bei 0'82, 0'92, 1'44 und 1'55 μ . Vergleicht man die aus seiner Arbeit maßstäblich übernommene Absorptionskurve (Abb. 11, II) eines 14'0 mm dicken hellgelben Uranglases mit der von den Verfassern gemessenen 0'1 mol. Lösung von $U(SO_4)_2$ (Abb. 11, I), so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung in der Lage und der Intensität der Absorptionsbanden zwischen 1'300 und 1'700 μ . Die Verfasser messen für das zweite und vierte Maximum die Wellenlängen 1'425 und 1'528 μ , während DREISCH die Wellen-

¹⁾ F. EPHRAIM u. M. MEZENER, *Helv. chim. Acta* **16** (1933) 1260. ²⁾ S. KATO, *Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo* **13** (1930) 49. ³⁾ TH. DREISCH, *Z. Physik* **40** (1927) 714.

längen $1'44$ und $1'55 \mu$ angibt. Die Lage und Intensität der anderen Maxima stimmt weniger gut überein. Doch sind ähnliche Abweichungen auch beim Vergleich der Absorptionskurven von Kobaltglas und Kobaltsalzlösungen beobachtet worden¹⁾.

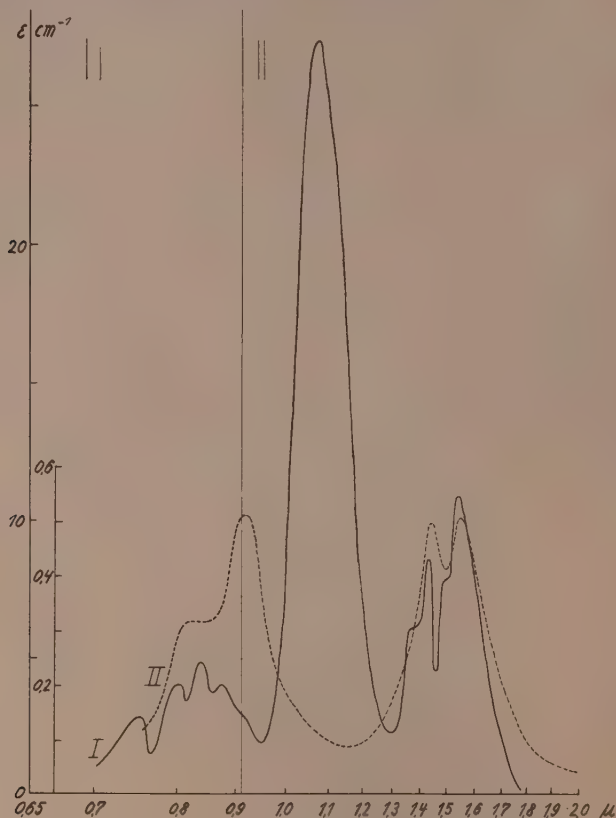


Abb. 11. Die Ultrarotabsorption einer wässrigen Lösung von Uranosulfat (Kurve I) und eines Uranglases (Kurve II). Der linke Maßstab gehört zu Kurve I²⁾.

DREISCH läßt die Frage offen, ob die Banden des Uranglases, welches ja durch Zusatz von Natriumdiuranat zur Schmelze hergestellt wird, eventuell als anionische Eigenfrequenzen der Uran-

¹⁾ TH. DREISCH, Z. Physik 40 (1927) 714. ²⁾ Kurve des Uranglases nach TH. DREISCH, Z. Physik 40 (1927) 723.

säuren aufgefaßt werden können. Da aber Uranate, die bekanntlich das Uran im Anion enthalten, nach EPHRAIM und MEZENER¹⁾ nur breite Absorptionsbänder zeigen, ist es wahrscheinlicher, daß die Ultrarotabsorption des Uranglases durch das Uranokation (U^{4+}) hervorgerufen wird. Dafür spricht auch die Ähnlichkeit der Kurve des Uranglases mit den hier gemessenen Kurven der Uranosalze.

IV. Diskussion der Ergebnisse.

Bei der Untersuchung der anorganischen Lösungsspektren im Gebiet von 2000 bis 8000 Å hat sich gezeigt, daß in der Regel zwei, manchmal auch drei voneinander unabhängige selektive Absorptionsbanden auftreten²⁾, von denen die langwelligste am stärksten von der Natur des Zentralatoms abhängig ist³⁾. Man kann die verschiedenen Auffassungen über die Entstehung des langwelligsten Bandes in zwei gegensätzliche Gruppen einteilen, deren eine das Auftreten der Absorption den Elektronen des Zentralatoms zuschreibt [LIFSCHITZ⁴⁾, JOOS und SCHNETZLER⁵⁾, DEUTSCHBEIN⁶⁾, COLMAR und SCHWARTZ⁷⁾], während die zweite Gruppe die Elektronen der koordinierten Liganden für die Absorption verantwortlich macht. TSUCHIDA⁸⁾ beweist auf Grund experimenteller Befunde bei Co^{3+} - und Cr^{3+} -Komplexsalzen die Richtigkeit der ersten Auffassung, wonach die langwelligste Bande Elektronenübergängen in der unausgefüllten Übergangsschale des Zentralions zuzuschreiben ist. Die Bande erscheint nur dann, wenn das Zentralion von einem Übergangselement stammt.

Es ist also zu erwarten, daß diese Bande auf eine Änderung des Kations am stärksten ansprechen wird. Dieses ist auch tatsächlich der Fall. Vergleicht man nämlich verschiedenwertige Kationen des gleichen Metalls (siehe Abb. 12 und Tabelle 9), so zeigt sich, daß die für ein bestimmtes Kation charakteristische Absorptionsbande bei den niedrigerwertigen Kationen des betreffenden Metalls bei längeren Wellen auftritt als bei den höherwertigen.

¹⁾ F. EPHRAIM u. M. MEZENER, *Helv. chim. Acta* **16** (1933) 1260. ²⁾ Y. SHIBATA, *J. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo* **1915** bis **1922**. *J. chem. Soc. Japan* **1915** bis **1922**. ³⁾ I. LIFSCHITZ, *Kurzer Abriß der Spektroskopie und Kolorimetrie*. Leipzig 1927. S. 229ff. ⁴⁾ I. LIFSCHITZ und E. ROSENBOHM, *Z. physik. Chem.* **97** (1921) 1. *Z. wiss. Photogr.* **19** (1920) 198. ⁵⁾ G. JOOS und K. SCHNETZLER, *Z. physik. Chem. (B)* **20** (1933) 1. ⁶⁾ O. DEUTSCHBEIN, *Ann. Physik* **14** (1932) 712. ⁷⁾ R. J. COLMAR und F. W. SCHWARTZ, *J. Amer. chem. Soc.* **54** (1932) 3204. ⁸⁾ R. TSUCHIDA, *Bull. chem. Soc. Japan* **13** (1938) 388.

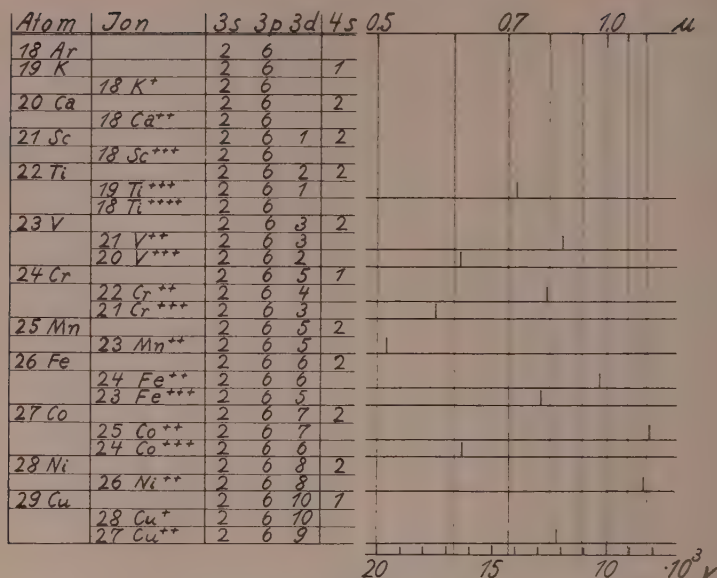


Abb. 12. Elektronenschema der Atome und Ionen der vierten Periode und Bandentafel der wässrigen Ionenlösungen.

Tabelle 9. Hauptabsorptionsmaxima von Lösungen der Ionen der Übergangselemente der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems.
(Die Tabelle bezieht sich auf gelöste Chloride.)

Ion	$\lambda(\mu)$	$\Delta\lambda$	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu$	Literatur
Ti^{3+}	0.744		13441		Verfasser
V^{2+}	0.840	0.230	11905	4488	Verfasser
V^{3+}	0.610		16393		Verfasser
Cr^{2+}	0.792	0.220	12626	4857	Verfasser
Cr^{3+}	0.572		17483		TSUCHIDA u. KOBAYASHI ¹⁾
Mn^{2+}	0.510		19608		KATO ²⁾
Fe^{2+}	0.970	0.206	10309	2611	Verfasser
Fe^{3+}	0.774		12920		Verfasser
Co^{2+}	1.228	0.616	8143	8197	DREISCH u. TROMMER ³⁾
Co^{3+}	0.612		16340		TOPP ⁴⁾
(Sulfat)					
Ni^{2+}	1.190		8403		DREISCH u. TROMMER ³⁾
Cu^{2+}	0.820		12195		DREISCH u. TROMMER ³⁾

¹⁾ R. TSUCHIDA und M. KOBAYASHI, Bull. chem. Soc. Japan **13** (1938) 471.

²⁾ S. KATO, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **13** (1930) 49. ³⁾ TH. DREISCH u. W. TROMMER, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 37. ⁴⁾ J. TOPP, Diss., Münster 1928.

Vergleicht man dagegen Salzlösungen mit gleichem Kation, aber verschiedenen Anionen, so bleibt die Bande im wesentlichen unverändert. Nur in der Feinstruktur treten geringe Unterschiede in der Lage des Hauptmaximums der Bande auf. Und zwar zeigt sich übereinstimmend bei Ferro-, Chromo-, Titano- und Uranosalzen (bei letzteren kurzwellige Bande bei 0.80μ), daß das Absorptionsmaximum des Bromids im Vergleich zum Chlorid nach kurzen Wellen verschoben ist. Desgleichen findet man bei Ferro-, Vanadyl- und Uranosalzen eine Violettverschiebung des Sulfats gegenüber dem Chlorid; eine Ausnahme bilden nur die Vanadosalze, bei denen eine Verschiebung nach langen Wellen beobachtet wird.

Die gemessenen Verschiebungen haben die Größenordnung $\Delta\nu = 59$ bis $\Delta\nu = 361 \text{ cm}^{-1}$. SUHRMANN und BREYER¹⁾ haben bei den Wasserbanden ähnliche Verschiebungen gefunden, die dort durch Zusatz von nicht absorbierenden Salzen hervorgerufen werden. Sie erklären die Abweichungen durch das Auftreten des Depolymerisations- und Hydratationseffektes. Von uns wird eine ähnliche Verlagerung bei den kationischen Banden der Farbsalze festgestellt.

¹⁾ R. SUHRMANN und F. BREYER, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17; (B) **23** (1933) 193.

Kristallstruktur der Säureverbindungen des Graphits.

Von

W. Rüdorff.

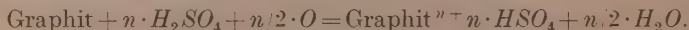
(Aus dem Anorganischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 8. 39.)

Durch Intensitätsberechnung der (001)-Interferenzen der Verbindungen des Graphits mit Schwefelsäure, Selensäure und Salpetersäure wurden bei den 1. bis 5. Stufen die Parameter der Kohlenstoff- und Säureschichten in Richtung der c-Achse bestimmt. Bei der Salpetersäure- und Überchlorsäureverbindung wurden auch für die 1. bis 5. Stufen die Kohlenstoffparameter in a- und b-Richtung festgelegt. Für die 1. Stufe der Schwefelsäureverbindung wurde aus Überstrukturinterferenzen eine Dreieckpackung der Säuremoleküle bzw. -anionen abgeleitet und in einem Falle konnte auch die Lage der Säureschichten in a- und b-Richtung zueinander ermittelt werden.

U. HOFMANN und A. FRENZEL¹⁾ sowie W. RÜDORFF und U. HOFMANN²⁾ haben gezeigt, daß bei der Oxydation von Graphit in Gegenwart von konzentrierten anorganischen Säuren wie H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 , H_2SeO_4 chemische Verbindungen des Graphits mit den betreffenden Säuren entstehen, z. B. aus Graphit und Schwefelsäure ein Graphitbisulfat nach:



Die Verbindungen des Graphits mit den verschiedenen Säuren lassen sich reversibel durch Behandeln mit überschüssiger Säure ineinander überführen.

Zur vollständigen Oxydation des Graphits in die blaugefärbte Verbindung sind mindestens 3 mval wirksamer Sauerstoff auf 1 g Graphit notwendig. Bei unvollständiger Oxydation, sowie bei Reduktion der blauen Verbindung mit Reduktionsmitteln oder Graphit selbst entstehen Produkte geringeren Oxydationsgrades, die auch weniger Säure gebunden enthalten. Bei hinreichenden Mengen an Reduktionsmittel bildet sich wieder Graphit zurück.

¹⁾ U. HOFMANN und A. FRENZEL, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 1248. Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **37** (1931) 613; **40** (1934) 511. ²⁾ W. RÜDORFF und U. HOFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **238** (1938) 1.

Die Röntgenuntersuchung zeigt, daß die Bildung und Rückumwandlung der blauen Graphitverbindungen diskontinuierlich über eine Reihe von Zwischenstufen verläuft. Sowohl die blaue Form als auch die einzelnen Zwischenstufen sind durch ein besonderes, von Graphit verschiedenes Röntgenbild gekennzeichnet.

Die Zwischenstufen werden im folgenden in der Reihenfolge der Reduktion bezeichnet: die höchstoxydierte, blaue Verbindung als 1. Stufe, die daraus entstehenden, säureärmeren Verbindungen als 2., 3. Stufe usw.

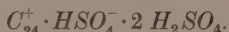
Allen Röntgenbildern dieser Stufen ist gemeinsam, daß sie die Prismeninterferenzen des Graphits $(110)=(200)$ und $(310)=(020)$ ¹⁾ in unveränderter Lage zeigen, während an Stelle der vom Schichtebenenabstand herrührenden $(00l)$ -Interferenzen des Graphits neue, für jede Stufe charakteristische $(00l)$ -Interferenzen auftreten. Aus der Unveränderlichkeit der Prismeninterferenzen (110) und (310) sowie aus Umwandlungen von Graphiteinkristallen in die blau-gefärbten Produkte läßt sich folgern, daß die Sechseckstruktur der Kohlenstoffschichten im „blauen Graphit“ und in den Zwischenstufen erhalten geblieben ist. Dagegen verlangt die Indizierung der $(00l)$ -Interferenzen für jede Stufe eine besondere Identitätsperiode senkrecht zu den Schichtebenen.

Die Berechnung der Intensitäten der $(00l)$ -Interferenzen führte zu dem Ergebnis, daß der Abstand der C-Schichten von 3.35 \AA im Graphit durch eingelagerte Säureschichten auf etwa 8 \AA in den Säureverbindungen aufgeweitet ist, und zwar ist bei der 1. Stufe in jede Schichtenlücke eine Säureschicht eingelagert, bei den folgenden Zwischenstufen nur noch in jede 2., 3., 4. usw.

Die chemische Zusammensetzung der blauen Schwefelsäureverbindung des Graphits ergab sich aus dem Verbrauch an Oxydationsmitteln bei der Darstellung, aus der oxydierenden Wirkung auf Reduktionsmittel, sowie durch Schwefelsäurebestimmung an sehr lange mit sirupöser Pyrophosphorsäure ausgewaschenen Präparaten zu etwa 1 HSO_4 -Ion auf 24 C-Atome. Durch pyknometrische Bestimmungen und analytische Ermittlung des Schwefelsäuregehaltes nach kurzem, sorgfältigem Abwaschen von mehrere Millimeter großen

¹⁾ Die Indices beziehen sich auf orthohexagonale Indizierung. Für gleichwertige Indices (110) und (200) oder (310) und (020) wird der Einfachheit halber im folgenden nur ein Index angegeben.

Einkristallen ließ sich nachweisen, daß im ganzen auf 8 C-Atome etwa 1 Säuremolekül in das Gitter aufgenommen wird. Als beste Deutung erschien, daß sich ein Graphitbisulfat gebildet hat mit der angenäherten stöchiometrischen Zusammensetzung



Für diese Zusammensetzung wurde eine Dreieckpackung der Schwefelsäureanionen und -moleküle vorgeschlagen, die sich dem Sechsecknetz des Graphits anpaßt. Die Dreieckkante geht der *b*-Achse des Kohlenstoffgitters parallel und beträgt das Doppelte der *b*-Achse = 4.91 Å.

Die Äquivalent- : C-Verhältnisse der Zwischenstufen mit Säureschichten in nur jeder 2., 3., 4. usw. Schichtenlücke wurden zu etwa 1 HSO_4^{-} auf 54, 81, 108, 135 und 162 C-Atome ermittelt. Es wurde angenommen, daß auch hier neben den Anionen noch Säuremoleküle wie bei der 1. Stufe in das Gitter eintreten.

An diese Untersuchung anschließend wurde in der vorliegenden Arbeit eine Strukturberechnung der Salpetersäure- und Überchlorsäure-Graphitverbindungen ausgeführt. Dabei wurden zugleich die früheren Rechnungen überprüft und auch über die Struktur der Schwefelsäure- und Selensäure-Graphitverbindungen nähere Angaben ermittelt. Diese Rechnungen konnten auf umfangreiche Vorarbeiten aufbauen, die vor einigen Jahren von A. FRENZEL¹⁾ und E. CSALÁN²⁾ ausgeführt worden waren und die seinerzeit nur zum Teil veröffentlicht worden sind.

Zur Strukturermittlung standen DEBYE-Aufnahmen und Dreh-aufnahmen von Einkristallen, die aus Graphiteinkristallen³⁾ hergestellt waren, zur Verfügung. Alle Aufnahmen erfolgten mit gefilterter $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung. Die Schwefelsäure-, Überchlorsäure- und Selensäureverbindungen wurden durch Oxydation mit Chromsäure in Gegenwart der betreffenden Säure hergestellt. Die Salpetersäureverbindungen wurden erhalten durch Eintragen von Graphit in konzentrierte HNO_3 . Hier gelang es, durch Variieren der Säurekonzentration einheitliche Zwischenstufen herzustellen. Die 1., blaue Stufe entstand nur auf Zusatz von N_2O_5 zu rauchender HNO_3 (1.52). Mit

¹⁾ Dissertation, T. H. Berlin 1933.

²⁾ Dissertation, T. H. Berlin 1935.

³⁾ Herrn Prof. Dr. A. SCHLEEDE möchte ich auch an dieser Stelle für die mir lebenswürdigerweise zur Verfügung gestellten Graphiteinkristalle danken.

Salpetersäure (1'52) allein bildete sich nur die 2. Stufe. Einheitliche 3., 4. und 5. Stufe entstanden mit Gemischen von 1 Teil HNO_3 (1'52) und 0'66 bzw. 1'25, bzw. 1'43 Teilen 68%iger HNO_3 .

Anordnung der Kohlenstoffschichten in Richtung der c -Achse.

Die Anordnung der Kohlenstoff-Sechseckebenen in Richtung der c -Achse läßt sich aus den (00 l)-Interferenzen ermitteln. Dreh- und DEBYE-Aufnahmen geben für die ersten Stufen eine Identitätsperiode in Richtung der c -Achse von 7'84 Å bei der Salpetersäureverbindung, 7'94 Å bei der Überchlorsäureverbindung und 8'25 Å bei der Selensäureverbindung. Bei der Schwefelsäureverbindung existieren zwei Modifikationen, eine α -Modifikation mit $I_c = 7'98$ Å und eine β -Modifikation mit $I_c = 2 \cdot 7'98$ Å. Die Identitätsperioden der säureärmeren Stufen wachsen mit abnehmendem Säuregehalt von Stufe zu Stufe um je 3'35 Å, wie es die Zusammenstellung in Tabelle 1 zeigt.

A. FRENZEL und E. CSALÁN hatten die Annahme gemacht, daß die Identitätsperiode von ~ 8 Å bei den ersten Stufen zwei C -Ebenen wie im Graphit umfaßt, die jedoch in ungleichen Abständen von $\sim 4'6$ Å und $\sim 3'4$ Å aufeinander folgen. Die Aufweitung jeder zweiten Schichtenlücke sollte durch Einlagerung einer Anionenschicht hervorgerufen sein. Durch die Berechnung der Intensitäten der (00 l)-Interferenzen für die verschiedenen Säureverbindungen kann aber diese Struktur ausgeschlossen werden. Die (00 l)-Interferenzen zeigen nämlich bei der Salpetersäure-, Schwefelsäure- und Selensäureverbindung sehr starke Intensitätsunterschiede, und zwar treten bei der Salpetersäureverbindung die ungeraden Ordnungen, insbesondere (003) und (005), bei der Selensäureverbindung die geraden Ordnungen bedeutend intensiver auf als bei der Schwefelsäureverbindung. Für die vernunftgemäße Annahme, daß die Gitterweiten wie die Identitätsperioden mit dem Platzbedarf der Anionen vom Nitrat zum Selenat ansteigen, verlangt die Berechnung infolge der verschiedenen C -Parameter aber gerade eine umgekehrte Änderung der Intensitätsverhältnisse. Auch das höhere Streuvermögen des Selenions kann die beobachteten Unterschiede nicht erklären, da z. B. für (003) und (004) die Strukturfaktoren der Kohlenstoffatome und Schwefel- bzw. Selenionen stets zusammenwirken, so daß beim Übergang vom Bisulfat zum Biselenat außer (004) auch (003) intensiver wird.

Befriedigende Intensitäten lassen sich dagegen für die Annahme berechnen, daß die Identitätsperiode von $\sim 8 \text{ \AA}$ bei den ersten Stufen nur eine Kohlenstoffebene umfaßt. Zu dieser Strukturannahme führt die Überlegung, daß bei der 1. Stufe beim Übergang von der Schwefelsäure- zur Selenensäureverbindung der Wert von $S_{\text{Kohlenstoff}} - S_{\text{Anion}}$ für die geraden Ordnungen wachsen, für die ungeraden fallen muß. Unter der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, daß die Schwefel- bzw. Selenionen in den Mitten zwischen zwei Kohlenstoffebenen liegen und daher S_s und $S_{s'}$ für alle Ordnungen positiv¹⁾ werden, muß $S_{\text{Kohlenstoff}}$ für die geraden Ordnungen positive, für die ungeraden Ordnungen negative Werte annehmen. Dies ist nur möglich, wenn die Identitätsperiode von $\sim 8 \text{ \AA}$ dem Abstand zweier Kohlenstoffschichten entspricht.

Die Aufweitung durch den Eintritt von Anionenschichten in das Graphitgitter beträgt somit $7.98 : 3.35 = 2.38$ bei der Schwefelsäureverbindung, $8.25 : 3.35 = 2.46$ bei der Selenensäureverbindung. In Übereinstimmung damit konnte an dünnen Einkristallblättchen mikroskopisch eine Volumenzunahme in Richtung der *c*-Achse auf das zweibis dreifache gemessen werden. Mit der Aufweitung von 2.38 berechnet sich aus den pyknometrischen Messungen eine Schwefelsäureaufnahme in das Graphitgitter von 1 Säuremolekül auf 8 C-Atome. Dieselben Werte ergaben auch Versuche, bei denen die anhaftende Schwefelsäure von großen blauen Graphitbisulfatblättchen rasch mit Pyrophosphorsäure abgewaschen war und Versuche, nach kurzem Auswaschen mit Dimethylsulfat. Dies führte unter Berücksichtigung der aus dem Oxydationsgrad ermittelten Werte von 1 : 24 bis 27 C-Atomen zu dem Schluß, daß auf 1 Säureanion noch 2 Säuremoleküle in das Gitter aufgenommen werden.

Der Gang der Identitätsperioden der Zwischenstufen läßt sich dadurch erklären, daß auf eine auf etwa 8 \AA aufgeweitete Schichtenlücke je 1. 2. 3 usw. Schichtebenen mit einem Abstand von 3.35 \AA folgen (vgl. Tabelle 1).

In der blauen, 1. Stufe ist in jeder Schichtenlücke des Graphits eine Säureschicht eingelagert. Bei den folgenden Zwischenstufen ist nur noch jede 2., 3., 4. usw. Schichtenlücke durch eingelagerte Säureschichten aufgeweitet. Aus Abb. 6 (S. 60) ist die Aufeinanderfolge der Schichtebenen für die 1. bis 5. Stufe der Salpetersäure- und Überchlorsäureverbindung zu ersehen.

¹⁾ Der Koordinatenanfangspunkt in der Mitte der Schichtenlücke angenommen.

Tabelle 1. Kleinste Vielfache der Identitätsperioden der Säureverbindungen des Graphits, berechnet aus den (00*l*)-Interferenzen auf DEBYE-Aufnahmen.

	Salpetersäureverbindung	Schwefelsäureverbindung
1. Stufe	$7.84 \text{ \AA} = 7.84 \text{ \AA}$	$7.98 \text{ \AA} = 7.98 \text{ \AA}$
2. „	$11.14 \text{ \AA} = 7.79 \text{ \AA} + 1 \cdot 3.35 \text{ \AA}$	$11.33 \text{ \AA} = 7.98 \text{ \AA} + 1 \cdot 3.35 \text{ \AA}$
3. „	$14.49 \text{ \AA} = 7.79 \text{ \AA} + 2 \cdot 3.35 \text{ \AA}$	$14.72 \text{ \AA} = 7.98 \text{ \AA} + 2 \cdot 3.35 \text{ \AA}$
4. „	$17.84 \text{ \AA} = 7.79 \text{ \AA} + 3 \cdot 3.35 \text{ \AA}$	$18.09 \text{ \AA} = 7.98 \text{ \AA} + 3 \cdot 3.35 \text{ \AA}$
5. „	$21.19 \text{ \AA} = 7.79 \text{ \AA} + 4 \cdot 3.35 \text{ \AA}$	$21.46 \text{ \AA} = 7.98 \text{ \AA} + 4 \cdot 3.35 \text{ \AA}$
⋮		
11. „		$41.68 \text{ \AA} = 7.98 \text{ \AA} + 10 \cdot 3.35 \text{ \AA}$

	Überchlorsäureverbindung
1. Stufe	$7.94 \text{ \AA} = 7.94 \text{ \AA}$
2. „	$11.12 \text{ \AA} = 7.77 \text{ \AA} + 1 \cdot 3.35 \text{ \AA}$
3. „	$14.30 \text{ \AA} = 7.60 \text{ \AA} + 2 \cdot 3.35 \text{ \AA}$
4. „	$17.65 \text{ \AA} = 7.60 \text{ \AA} + 3 \cdot 3.35 \text{ \AA}$
5. „	$21.00 \text{ \AA} = 7.60 \text{ \AA} + 4 \cdot 3.35 \text{ \AA}$

Strukturermittlung der ersten Stufen der Säureverbindungen des Graphits in Richtung der *c*-Achse.

a) Schwefelsäure-, Überchlorsäure- und Selensäureverbindung.

Im folgenden soll zunächst mit Hilfe des Strukturfaktors für die (00*l*)-Interferenzen die Lage der Anionen in Richtung der *c*-Achse bei der Schwefelsäure- bzw. Überchlorsäureverbindung ermittelt werden. Da die blaue Schwefelsäure- und Überchlorsäureverbindung fast dieselbe Identitätsperiode besitzen (7.98 Å und 7.94 Å) und die Intensitätsverhältnisse der (00*l*)-Interferenzen bei beiden Verbindungen infolge des beinahe gleich großen Streuvermögens von S^{6-} und Cl^{7-} übereinstimmen, gelten die Berechnungen über die Lage der Anionen sowohl für die Schwefelsäure- wie für die Überchlorsäureverbindung.

Der Berechnung des Strukturfaktors wurde ein Schichtebenenabstand von 7.98 Å und ein Verhältnis von 1 Säuremolekül auf 8 C-Atome zugrunde gelegt. Für die Streufaktoren von C , S^{6-} , O^{2-} wurden die Werte von JAMES und BRINDLEY¹⁾ benutzt. Der schnelle Austausch der Säure legt die Annahme nahe, daß die Anionen um ihre Lagen im Gitter Schwingungen ausführen können oder zumindest um ihre Schwerpunkte rotieren. Dementsprechend wurde eine Abwertung der Streufaktoren der Sauerstoffionen berücksichtigt. Die Abwertung erfolgte mit Hilfe

¹⁾ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Bd. II. 1935.

der Gleichung¹⁾: $F' = F \cdot e^{-M}$. Dabei bedeutet F' der abgewertete, F der ursprüngliche Streufaktor und M die Größe $8\pi^2 \cdot a_p \cdot (\sin \vartheta / \lambda)^2$. Für die mittlere Schwingungsamplitude a_p in Richtung der c -Achse wurde 0.1 Å eingesetzt.

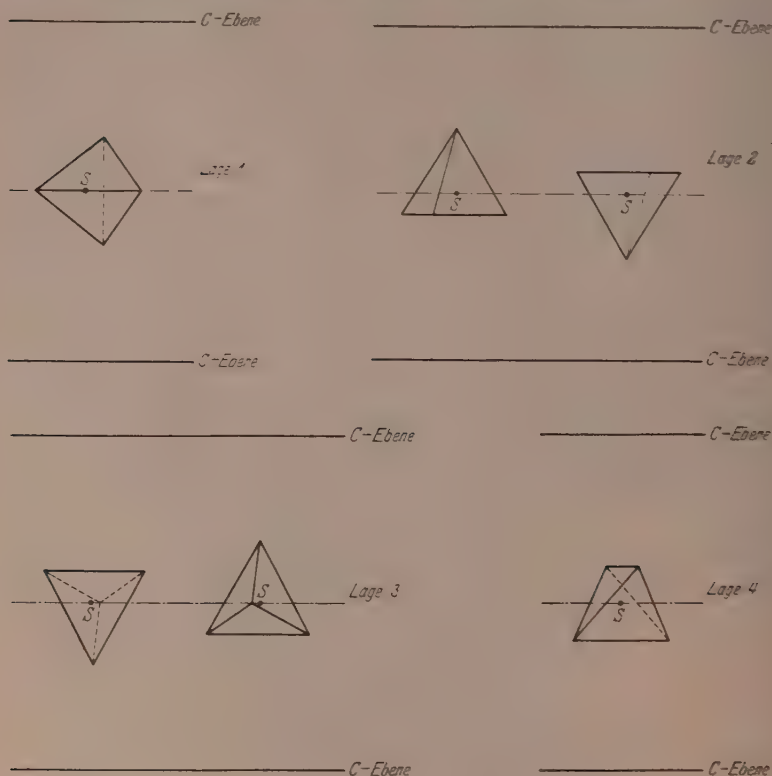


Abb. 1. Schematische Darstellung der untersuchten Tetraederlagen der SO_4^{2-} bzw. ClO_4^- -Ionen. Schnitt senkrecht zu den Schichtebenen. Lage 4 entspricht am besten den Intensitäten der $(00l)$ -Interferenzen der 1. Stufe und wird daher auch für die übrigen Stufen angenommen.

Die Säuremoleküle bzw. -ionen wurden als reguläre Tetraeder mit einem Abstand $\text{S}-\text{O}$, bzw. $\text{Cl}-\text{O}$ von 1.6 Å in der Mitte der Schichtenlücken angenommen. Es wurden die in Abb. 1 schematisch dargestellten einfachen Lagen der Anionentetraeder geprüft.

¹⁾ G. W. BRINDLEY und F. W. SPIERS, Philos. Mag. (7) 20 (1935) 882, 893.

In Tabelle 2 sind die für diese Lagen berechneten Strukturfaktoren $S_C + S_{XO_4}$ ohne Abwertung der O^{2-} -Streufaktoren (Spalte a) und mit Abwertung (Spalte b) zusammengestellt.

Lage 1 scheidet mit Sicherheit aus, da die Strukturfaktoren für (003) und (005) viel zu niedrige Werte ergeben. Auch mit Abwertung wird keine Besserung erreicht.

Lage 2 gibt auch für (003) und (005) zu kleine Werte und für (007) einen zu hohen Wert. Durch Abwertung wird zwar (007) kleiner, aber (003) und (005) werden nicht merklich geändert.

Lage 3 gibt ohne und mit Abwertung für (005) einen zu niedrigen Wert.

Lage 4 gibt befriedigende Ergebnisse. Durch Abwertung wird das Verhältnis von (003) zu (004) zu (005) noch gebessert.

Für die Lage 4 sind in Tabelle 2 auch die Strukturfaktoren der Selensäureverbindung zum Vergleich berechnet. Für den Abstand $Se-O$ wurde 1.7 \AA eingesetzt. Die Strukturfaktoren der geraden Ordnungen werden größer, die der ungeraden Ordnungen (003), (005), (007) kleiner als bei der Schwefelsäureverbindung, wie es dem beobachteten Intensitätsverlauf entspricht. Durch Abwertung wird

Tabelle 2. Strukturfaktoren $S_C + S_{XO_4}$ der (00*l*)-Interferenzen der ersten Stufe der Schwefel- und Selensäureverbindungen des Graphits für die in Abb. 1 dargestellten Lagen der Anionentetraeder, a ohne Abwertung, b mit Abwertung von F_O .

00 <i>l</i>	Schwefelsäureverbindung						Selensäureverbindung					
	Lage 1		Lage 2		Lage 3		Lage 4		Int.		Lage 4	
	a	b	a	b	a	b	a	b	beob.		a	b
001	9.8	11.3	9.2	10.8	10.0	11.0	10.4	12.0	sch.		22.0	21.0
002	+101	+100	+103	+100	+100	+98.0	+92.7	+91.9	st.		+121.3	+120.9
003	31.4	31.4	29.2	29.8	35.3	36.2	57.9	51.5	m.-sch.		36.7	30.0
004	+66.1	+63.1	+58.1	+58.1	54.4	+52.9	+22.7	+36.7	m.		+44.9	+58.6
005	2.9	8.2	21.2	19.2	17.8	17.7	42.9	29.2	s.sch.		+23.7	+10.5
006	70.4	54.8	+28.0	40.7	46.3	+47.0	+39.2	+44.7	m.		+57.9	+61.3
007	1.4	10.7	32.0	18.0	16.3	14.5	7.0	12.5			8.0	0.6
008	46.0	41.0	25.0	38.8	+41.2	+40.9	+55.9	+42.9				

Tabelle 3. (00*l*)-Intensitäten der 1. Stufen

Mit Berücksichtigung

Die Intensitäten wurden allgemein aus DEBYE-Aufnahmen entnommen, aber durch DEBYE-Aufnahmen durch (023) überdeckt, aber auf

Salpetersäureverbindung $c = 1 \cdot 78_4 \text{ \AA}$					Schwefelsäureverbindung $c = 1 \cdot 79_8 \text{ \AA}$ (α -Modifikation)				
00 <i>l</i>	sin ϑ		Intensität		00 <i>l</i>	sin ϑ		Intensität	
	beob.	ber.	beob.	ber.		beob.	ber.	beob.	ber.
001	0'099	0'098	st.	206500	001	—	0'096	—	3170
002	0'198	0'197	s.s.st.	112000	002	0'195	0'193	s.s.st.	46500
003	0'296	0'295	s.st.	51600	003	0'292	0'289	s.st.	6330
004	0'394	0'393	sch.	2050	004	0'388	0'386	st.	1570
005	0'491	0'492	m.	5900	005	0'484	0'482	st.	660
006	0'590	0'590	sch.	1980	006	0'581	0'579	m.	1110
007	0'688	0'688	s.sch.	860	007	0'676	0'675	s.sch.	710
008	0'787	0'787	sch.	1530	008	0'773	0'772	m.	840

das Verhältnis der geraden zu den ungeraden Ordnungen bei der Selensäureverbindung noch besser wiedergegeben.

Da mit der Lage 4 der Anionentetraeder bei Abwertung von F_0 die besten Ergebnisse erzielt werden, wird diese Lage im folgenden für die 1., sowie ferner für alle Zwischenstufen angenommen. Räumlich ist diese Lage die günstigste, da sie in Richtung der c -Achse den geringsten Platzbedarf aufweist. Wie schon die Abwertung der Streufaktoren zeigt, ist diese Lage nur als Mittellage anzusehen, um die die Anionen und Säuremoleküle schwingen bzw. rotieren.

Tabelle 3 enthält die für diese Lage berechneten Intensitäten der 1. Stufe, die Werte geben gut die beobachteten Intensitätsunterschiede wieder.

Bei der Intensitätsberechnung wurden der Polarisations- und LORENTZ-Faktor für DEBYE-Linien und die Absorption berücksichtigt. Die merkliche Absorption der Präparate wird insbesondere durch die von der Darstellung her anhaftende Säure verursacht. Die Berechnung der Absorption erfolgte mit Hilfe der „Internationalen Tabellen“¹⁾ aus dem Absorptionskoeffizienten (μ) und dem Präparatradius (r). Für die Schwefelsäureverbindung wurde für $\mu \cdot r$ ein Wert von 1'45, für die Selensäureverbindung von 2'60 errechnet. Die Extinktion wurde nicht berücksichtigt, obwohl sie bei den (00*l*)-Interferenzen mit sehr kleinem ϑ hier zweifellos eine Rolle spielt, da die Ausdehnung der Kristalle in Richtung der Schichtebenen verhältnismäßig groß ist. Dies ist wohl der Grund dafür, daß die Intensität von (001) bei der Berechnung zu hohe Werte zeigt. Eine Unstimmigkeit zeigt

¹⁾ Literatur, loc. cit.

der Säureverbindungen des Graphits.

der Absorption.

Drehaufnahmen kontrolliert: z. B. ist (007) der Salpetersäureverbindung auf den Drehaufnahmen sicher als „sehr schwach“ zu bestimmen.

Überchlorsäureverbindung $c = 1.79_4 \text{ \AA}$				Selensäureverbindung $c = 1.82_6 \text{ \AA}$			
001		sin θ		Intensität		001	
	beob.	ber.	beob.		beob.	ber.	beob.
001	—	0'097	—	001	0'098	0'093	sch.
002	0'195	0'194	s.s.st.	002	0'193	0'187	st.
003	0'291	0'291	s.st.	003	0'287	0'280	m.-sch.
004	0'388	0'388	st.	004	0'382	0'374	m.
005	0'485	0'485	st.	005	0'476	0'467	s.sch.
006	0'583	0'582	m.	006	0'570	0'560	m.
007	0'679	0'679	s.sch.	007		0'653	—
008	0'776	0'776	m.				0'1

das Intensitätsverhältnis von (005) zu (006) bei der Schwefelsäureverbindung. Eine etwas geringere Abwertung der *O*-Faktoren würde hier das richtige Verhältnis geben.

b) Salpetersäureverbindung.

Auf Grund der bisher durchgeführten Strukturbestimmungen an Nitraten kann angenommen werden, daß das NO_3^- -Ion Dreiecksgestalt besitzt, mit dem Stickstoffatom in der Mitte. Für die Struktur der Salpetersäureverbindung des Graphits war die nächstliegende Annahme, daß die NO_3^- -Ionen in der Mitte der Schichtenlücke mit der Dreiecksfläche parallel zu den Kohlenstoffebenen liegen.

Bei der Berechnung des Strukturfaktors der Salpetersäureverbindung wurde die Identitätsperiode mit 7.84 \AA und der Abstand $\text{N}-\text{O}$ im Nitration mit 1.20 \AA eingesetzt. Das Säure- : C-Atomverhältnis wurde wie bei den anderen Verbindungen für die 1. Stufe mit 1 : 8 angenommen.

Jedoch zeigte die Berechnung des Strukturfaktors, daß diese Annahme das intensive Auftreten von (001), (003) und (005) gegenüber (004) und (006) nicht wiedergeben kann (vgl. Tabelle 4, Lage 1a). Auch eine Abwertung des Streufaktors der O^{2-} -Ionen für eine Schwingungsamplitude von 0.1 \AA (b) und sogar 0.2 \AA (c) führte nicht zum Erfolg.

Weiterhin wurde eine Lage durchgerechnet, bei der die NO_3^- -Dreiecke senkrecht zu den Kohlenstoffschichten lagen, wie es Abb. 2 zeigt. Auch diese Lage (Lage 2 in Tabelle 4) entspricht nicht dem

Tabelle 4. Strukturfaktoren $S_C + S_{NO_3^-}$ der (00 l)-Interferenzen der 1. Stufe der Salpetersäureverbindung für verschiedene Lagen der Nitrationen, a ohne Abwertung, b und c mit Abwertung der O^{2-} -Streufaktoren.

00 l	Int. beob.	Lage 1			Lage 2		Lage 3	Lage 4	
		a	b	c	a	b		a	b
001	m.st.	-26'0	-29'0	-30'0	-33'0	—	-83'0 + 57i	-43'0	-44'1
002	s.s.st.	+115	+110	+104	+82	—	+17'7	+66'4	+66'4
003	s.st.	-11'6	-20'3	-26'3	-49	—	-50 + 38i	-77'0	-70'6
004	sch.	+70'4	+59'3	+53'2	+35	—	+70'5	+9'0	+19'9
005	m.	-9'5	-21'0	-26'0	-31	-31	-34'4 + 25i	-52'0	-43'7
006	sch.	+52'4	+39'6	+36'7	+44	—	+49	+31'1	+31'1
007	s.sch.	-10'1	-21'5	-23'7	-11	—	-28 + 18i	-15'5	-23'5
008	sch.	+42'7	+31'9	+30'7	+42	—	+42'7	+42'7	+32'0

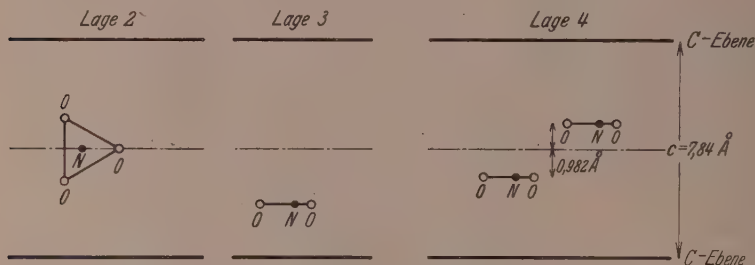


Abb. 2. Schematische Darstellung der untersuchten Lagen der NO_3^- -Ionen. Schnitt senkrecht zu den Kohlenstoffebenen. Lage 4 entspricht am besten den Intensitäten der (00 l)-Interferenzen der 1. Stufe und wird daher auch bei den übrigen Stufen angenommen.

beobachteten Intensitätsverhältnis: (005) \gg (004) und (006). Abwertung bewirkt gleichfalls kein Anwachsen von (005).

Auch eine unsymmetrische Lage der NO_3^- -Ionen wurde berücksichtigt (Lage 3), bei der die NO_3^- -Ionen parallel zu den C-Ebenen liegen (wie bei Lage 1), aber in Richtung der c -Achse einseitig um $1/4$ der Identitätsperiode verschoben sind. Diese Anordnung fordert, daß (004) viel stärker als (005) auftritt.

Als erfolgreich erwies sich schließlich folgender Weg zur Ermittlung der Lage der Anionen: Da S_C für die geraden Ordnungen positiv, für die ungeraden negativ ist, muß $S_{NO_3^-}$ für (004) und (005) negativ, für (003) und (006) auch negativ oder zumindest sehr klein werden, damit $S_C + S_{NO_3^-}$ für (003) und (005) hohe Werte,

für (004) und (006) niedrige Werte annimmt. Dies ist am einfachsten zu erreichen, wenn die NO_3^- -Ionen aus der Mittellage in Richtung der c -Achse symmetrisch nach oben und unten verschoben werden, so daß die Nitrationen parallel zu den C -Ebenen gleichfalls zwei Schichten bilden. Bei den Berechnungen wurden als Parameter der NO_3^- -Ionen die Werte $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$, $\pm 60^\circ$ und $\pm 90^\circ$ eingesetzt. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit des Strukturfaktors der (003)- bis (006)-Interferenzen vom Parameter der NO_3^- -Ionen. Mit dem Parameter = 0 geht diese Lage

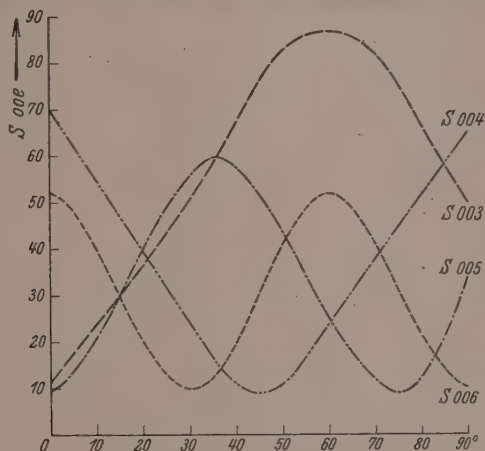


Abb. 3. Strukturfaktoren für (003) bis (006) in Abhängigkeit vom Parameter der Nitrationen ohne Abwertung. Nitrationen aus der Mitte der Schichtenlücke senkrecht nach oben und unten verschoben.

in die Lage 1 über. Der Verlauf der Kurven zeigt, daß nur das Gebiet von 25° bis 50° in Frage kommt, da unterhalb $\pm 25^\circ$ $(004) > (005)$ wird, und oberhalb $\pm 50^\circ$ $(006) > (005)$. Als bester Wert erscheint $\pm 45^\circ = 0.982 \text{ \AA}$. In der Tabelle 4 sind die Zahlenwerte der Strukturfaktoren für diesen Parameter angegeben (Lage 4). Durch Abwertung wird der etwas zu geringe Wert von (004) noch erhöht.

Ein Vergleich der hiernach berechneten Intensitäten mit denen der Schwefelsäure- und Selsäureverbindung in Tabelle 3 (S. 50/51) zeigt, daß die Intensitätsunterschiede der (001)-Interferenzen bei den drei Säureverbindungen mit der vorgeschlagenen Struktur befriedigend erklärt werden können.

Strukturermittlung der Zwischenstufen in Richtung der *c*-Achse.

Die Tabellen 5 bis 7 enthalten die berechneten Intensitäten der (00*l*)-Interferenzen für die in Abb. 6 dargestellte Struktur der Zwischenstufen.

Es sei hier vorweggenommen, daß die (11*l*)-Interferenzen bei der 2. und 4. Stufe der Salpetersäure und Überchlorsäureverbindung des Graphits und bei allen Stufen der Schwefelsäureverbindung eine Verdoppelung der Identitätsperiode in Richtung der *c*-Achse verlangen. Dem entspricht die Indizierung in den folgenden Tabellen.

Bei der Berechnung wurde nur bei der 2. und 3. Stufe der Anionengehalt mit 1:18 bzw. 1:27 berücksichtigt. Bei den säureärmeren Stufen konnte der Einfluß der Anionen auf den Gesamtstrukturfaktor unbedenklich vernachlässigt werden. Dem entspricht auch, daß die gemessenen Intensitätsverhältnisse bei der 4. und 5. Stufe für die Salpetersäure-, Schwefelsäure- und Überchlorsäureverbindung die gleichen sind.

Der Wahl der Kohlenstoffparameter wurde die aus Tabelle 1 ersichtliche Unterteilung der Identitätsperioden zugrunde gelegt. Bei der 4. und 5. Stufe wurden die Berechnungen nur für die *C*-Parameter der Salpetersäureverbindung durchgeführt. Die SO_4^{2-} - und ClO_4 -Tetraeder wurden entsprechend der bei der 1. Stufe ermittelten Lage in der Mitte der aufgeweiteten Schichtenlücke angenommen, zwei Tetraederkanten parallel zu den *C*-Schichtebenen. Die NO_3 -Ionen wurden gleichfalls wie bei der blauen Salpetersäureverbindung in zwei Schichten mit $\pm 0.982 \text{ \AA}$ aus der Mittellage herausgerückt. Nicht berücksichtigt wurde bei der Berechnung die Absorption der Präparate, da insbesondere bei den säureärmeren Stufen die Absorption durch die Säure gering ist. Unberücksichtigt blieb auch die Extinktion. Daher bekommen die inneren Interferenzen mit sehr kleinem ϑ viel zu hohe Intensitätswerte.

Die Übereinstimmung der Berechnung mit den beobachteten Intensitäten ist recht befriedigend, mit Ausnahme der innersten Interferenzen, weil bei diesen außer durch die Nichtberücksichtigung der Absorption und Extinktion hauptsächlich durch den sehr steilen Anstieg des Polarisations- und LORENTZ-Faktors der Einfluß des Strukturfaktors überdeckt wird. Bei den säureärmeren Stufen bekommen die nicht auftretenden Interferenzen sehr kleine Intensitätswerte. Die Interferenzfolge der einzelnen Stufen täuscht eine kontinuierliche Verlagerung der (00*l*)-Interferenzen von der 1. Stufe über

Tabelle 5. (00l)-Intensitäten der 2. Stufen der Säureverbindungen des Graphits.
Ohne Berücksichtigung der Absorption.

Salpetersäureverbindung $c = 2 \cdot 11'1_4 \text{ \AA}$					Schwefelsäureverbindung $c = 2 \cdot 11'3_3 \text{ \AA}$					Überchlorsäureverbindung $c = 2 \cdot 11'1_2 \text{ \AA}$				
00l		sin ϑ		Intensität ber. $\cdot 10^{-3}$	00l	sin ϑ		Intensität ber. $\cdot 10^{-3}$	00l	sin ϑ		Intensität ber. $\cdot 10^{-3}$	00l	Intensität ber. $\cdot 10^{-3}$
		beob.	ber.			beob.	ber.			beob.	ber.			
002	0'069	0'069	st.	1720	002	0'069	0'068	m.	500	0'069	0'069	m.	399	399
004	0'138	0'138	s.s.sch.	97	004	0'137	0'136	s.sch.	5'0	—	—	—	1'4	1'4
006	0'207	0'207	s.s.st.	770	006	0'203	0'204	s.s.st.	740	0'210	0'208	s.s.st.	1060	1060
008	0'275	0'276	s.st.	311	008	0'271	0'272	s.st.	97'0	0'279	0'276	s.st.	216	216
0010	0'346	0'346	s.sch.	7'0	0010	—	0'340	—	0'4	—	0'346	—	0'4	0'4
0012	0'414	0'415	m.	25'0	0012	0'408	0'407	st.	36'0	0'416	0'415	st.	30'0	30'0
0014	0'483	0'484	st.	43'0	0014	0'476	0'475	st.	32'0	0'484	0'484	st.	28'0	28'0
0016	—	0'553	—	1'3	0016	0'541	0'543	sch.	8'5	0'551	0'553	s.sch.	5'2	5'2
0018	0'619	0'622	s.sch.	6'5	0018	0'611	0'611	sch.	6'7	0'624	0'623	s.sch.	1'2	1'2
0020	0'690	0'691	m.	10'4	0020	0'676	0'678	m.-sch.	6'6	0'695	0'692	m.	6'4	6'4
					0022	0'747	0'746	m.-sch.	10'8					
					0024	0'813	0'814	sch.	1'1					
					0026	0'881	0'882	m.	5'0					
					0028	0'952	0'950	m.-st.	24'3					

Tabelle 7. (00*l*)-Intensitäten der 4. und 5. Stufe der Salpetersäureverbindung.

Ohne Berücksichtigung der Absorption und ohne Berücksichtigung der Anionen und Säuremoleküle.

4. Stufe $c = 2 \cdot 1784 \text{ \AA}$					5. Stufe $c = 1 \cdot 2119 \text{ \AA}$				
00 <i>l</i>	sin φ		Intensität		00 <i>l</i>	sin φ		Intensität	
	beob.	ber.	beob.	ber. $\cdot 10^{-3}$		beob.	ber.	beob.	ber. $\cdot 10^{-3}$
002	0'044	0'043	m.	19400	001	—	0'036	—	—
004	0'087	0'086	sch.	2980	002	—	0'072	sch.	4960
006	—	0'130	—	476	003	—	0'109	—	1140
008	0'174	0'173	s.sch.	0'06	004	—	0'145	—	179
0010	0'216	0'216	s.s.st.	2770	005	0'178	0'181	sch.	530
0012	0'260	0'269	s.st.	708	006	0'217	0'218	s.s.st.	4030
0014	0'303	0'302	sch.	41	007	0'255	0'254	s.st.	1020
0016	—	0'346	—	0'01	008	0'292	0'291	sch.	560
0018	—	0'389	—	13'8	009	—	0'327	—	5'5
0020	0'432	0'432	m.	103	0010	—	0'363	—	2'6
0022	0'475	0'475	st.	127	0011	—	0'399	—	23'7
0024	—	0'519	—	0'02	0012	0'435	0'436	m.	136
0026	—	0'562	—	2'6	0013	0'472	0'472	st.	205
0028	—	0'605	—	4'9	0014	—	0'508	—	0'8
0030	0'650	0'648	s.s.sch.	6'7	0015	—	0'544	—	1'3
0032	0'691	0'691	m.	50	0016	—	0'581	—	4'0
0034	—	0'734	—	3'9	0017	—	0'617	—	5'8
0040	—	0'864	—	0'03	0018	0'651	0'653	s.s.sch.	6'9
0042	0'908	0'907	m.	47	0019	0'690	0'689	m.	75'6
					0020	—	0'726	—	3'8
					0024	—	0'871	—	0'1
					0025	0'909	0'907	m.	72
					0026	0'945	0'943	s.	38

die Zwischenstufen in die (002)-, (004)- und (006)-Interferenz des Graphits dadurch vor, daß der Strukturfaktor für einer (00*l*)-Interferenz des Graphits benachbarte Interferenzen sehr hohe Werte annimmt, z. B. für (006)/(008) und (0012)/(0014) bei der 2. Stufe, (008)/(0010) und (0016)/(0018) bei der 3. Stufe der Schwefelsäureverbindung. Abb. 4 zeigt diese Verlagerung der Interferenzen am Beispiel der Schwefelsäureverbindung.

Für die Richtigkeit des Strukturvorschlages spricht weiter, daß die Berechnungen im großen und ganzen auch die feineren Intensitätsunterschiede zwischen den drei Säureverbindungen gut wiedergeben. Da bei der 2. und in noch höherem Maße bei der 3. Stufe die Identitätsperioden zwischen Schwefelsäure- und Überchlorsäureverbindungen merkliche Differenzen zeigen, treten durch die damit ver-

bundene Parameteränderung bei diesen Stufen auch Intensitätsunterschiede zwischen diesen beiden Säureverbindungen auf.

Auf folgende, den Berechnungen entsprechende Intensitätsunterschiede der drei Säureverbindungen sei hingewiesen:

Bei der 2. Stufe wird (002) für die Salpetersäureverbindung intensiver als bei den beiden anderen Verbindungen. Ferner tritt bei der Salpetersäureverbindung (0010) auf, dagegen fehlt (0016), und (0014) ist stärker als (0012).

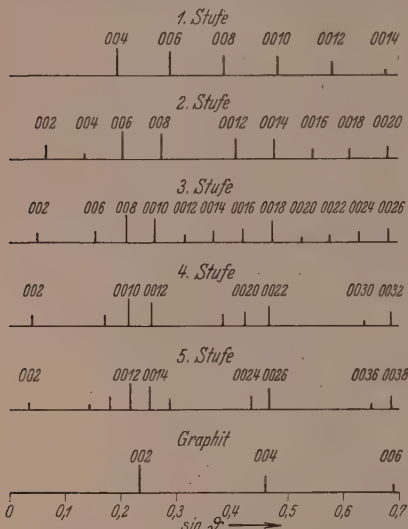


Abb. 4. Interferenzfolge der 1. bis 5. Stufe der Schwefelsäuregraphitverbindung.

Bei der 3. Stufe sind die Interferenzen (001), (002) und (006) bei der Salpetersäureverbindung am stärksten. (006) ist bei der Schwefelsäureverbindung intensiver als die entsprechende Interferenz (003) bei den beiden anderen Verbindungen. Bei der Überchlorsäureverbindung sind die benachbarten Interferenzen (008)/(009) und (0012)/(0013) etwa gleich stark, während bei der Schwefel- und Salpetersäureverbindung jedesmal die höhere Ordnung intensiver ist.

(0014) fehlt bei der Überchlorsäureverbindung.

Somit ist die Annahme einer regelmäßigen Einlagerung von Anionenschichten in das Graphitgitter bei den Zwischenstufen durch die Berechnungen bestens gestützt.

Es soll nun noch gezeigt werden, daß eine unregelmäßige Aufeinanderfolge der Anionenschichten mit den auftretenden (00*l*)-Interferenzen nicht in Einklang zu bringen ist. Solch eine unregelmäßige Aufeinanderfolge der Anionenschichten könnte z. B. für die 3. Stufe aus der vorangehenden 2. Stufe dadurch abgeleitet werden, daß bei der Reduktion der 2. Stufe nur einzelne Anionenschichten aus dem Kristallgitter austreten, so daß die im Gitter verbleibenden Anionenschichten immer in geradzahligen Schichtenlücken

aufeinander folgen, also bei der 3. Stufe abwechselnd in jeder 2. und 4. Schicht-
 lücke, wie es Abb. 5 zeigt. Die folgende
 Tabelle 8 enthält einige für diese An-
 nahme berechnete Interferenzen. Danach
 müßten intensive Überstrukturlinien auf-
 treten, insbesondere (0011) und (0015),
 die mit Sicherheit nicht gefunden wurden.

Auch eine nur statistische Ver-
 teilung der Anionenschichten ist
 unwahrscheinlich, denn:

1. sollte sie eine viel stärkere Min-
 derung der Intensitäten der höheren (00 l)-
 Interferenzen zur Folge haben;

2. hätte sie im einzelnen nie die
 beobachtete sehr eigenartige Folge der
 (00 l)-Interferenzen richtig wiedergeben
 können, sondern mehr einen allmählichen
 Abfall der höheren (00 l)-Interferenzen
 ergeben;

3. sollte es dann zwischen den allein
 beobachteten Stufen noch sehr viele
 andere Zwischenstufen geben.

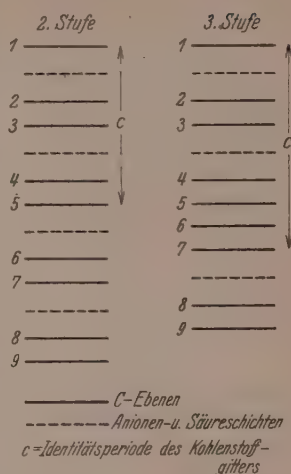


Abb. 5. Unregelmäßige Aufeinanderfolge der Säureschichten bei der 3. Stufe, abgeleitet aus der 2. Stufe nur durch Aus-
 tritt von Säureschichten. Diese
 Anordnung würde das Auf-
 treten von intensiven (00 l)-
 Überstrukturinterferenzen for-
 dern.

Tabelle 8. Berechnung der (00 l)-Interferenzen der 3. Stufe der Graphit-
 Salpetersäureverbindung unter Annahme unregelmäßiger Einlage-
 rung der Anionenschichten.

00 l	sin ϑ		Intensität	
	beob.	ber.	beob.	ber. $\cdot 10^{-3}$
0011	—	0·293	—	2060
0012	0·319	0·320	m.	95
0013	—	0·346	—	45
0014	—	0·373	—	12
0015	—	0·399	—	326
0016	0·425	0·426	m-st.	1860

Anordnung der Kohlenstoffebenen in der a - und b -Richtung.

Für die Anordnung der Kohlenstoffebenen in der a - und b -Richtung können nur die (11 l)-Interferenzen herangezogen werden. Die (31 l) = (02 l)-Interferenzen zeigen denselben Gang wie die (00 l)-Interferenzen. Das beweist, daß nur Verschiebungen der Kohlenstoff-

ebenen um eine Sechseckkante vorkommen können, die auf die Intensität der $(31l) = (02l)$ -Interferenzen ohne Einfluß bleiben.

Bei der 1., 3. und 5. Stufe der Salpetersäure- und Überchlorsäureverbindung ergeben die $(11l)$ -Interferenzen die gleiche Identitätsperiode in Richtung der c -Achse wie die $(00l)$ -Interferenzen. Bei der 2. und 4. Stufe dagegen verlangen die $(11l)$ -Interferenzen eine Verdoppelung der Identitätsperiode. Danach müssen bei der 1. Stufe



Abb. 6. Schematische Darstellung der Schichtenfolge der 1. bis 5. Stufe der Salpetersäure- und Überchlorsäureverbindung des Graphits. Schnitt senkrecht zu Schichtebenen parallel der a -Achse. Die Identitätsperioden gelten für die Überchlorsäureverbindung.

alle, bei der 3. und 5. Stufe die jeweils dritten bzw. fünften C -Ebenen identische Lagen übereinander einnehmen.

Beim Übergang vom Graphit in die 1. Stufe der Salpetersäure- oder Überchlorsäureverbindung findet also neben einer Vergrößerung sämtlicher Schichtebenenabstände auch noch eine Verschiebung der C -Schichtebenen gegeneinander in Richtung einer Sechseckkante statt. Die Ursache für die Verschiebung der C -Schichtebenen kann nur die Einlagerung der Anionenschichten sein. Es liegt dann die Annahme nahe, daß auch bei den Zwischenstufen jeweils diejenigen C -Schichtebenen, zwischen die eine Anionenschicht getreten ist, identische Lagen übereinander besitzen, während die übrigen wie im Graphit

aufeinander folgen. Bezeichnet man die beiden im Graphit vorkommenden Lagen mit I und II, so folgt für den Aufbau der 1. bis 5. Stufe der Salpetersäure- und Überchlorsäureverbindung des Graphits das voranstehende Schema (Abb. 6).

Diese Anordnung verlangt in Übereinstimmung mit den Interferenzen nur für die 2. und 4. Stufe eine Verdoppelung der Identitätsperiode in Richtung der *c*-Achse, da erst die vierten bzw. achten *C*-Schichtebenen wieder mit der ersten identisch sind.

Damit sind folgende andere denkbare Bauprinzipien ausgeschlossen:

a) Alle *C*-Schichtebenen befinden sich übereinander in identischer Lage. Dann müßten alle Zwischenstufen die einfache Identitätsperiode haben.

b) Alle *C*-Schichtebenen folgen wie im Graphit aufeinander. In diesem Fall müßten die (11*l*)-Interferenzen für die 1., 3. und 5. Stufe die doppelte Identitätsperiode ergeben.

Für die erste Annahme wurden die Intensitäten der (11*l*)-Interferenzen der 1. bis 5. Stufe der Salpetersäureverbindung berechnet. Die Tabelle 9 zeigt, daß die Interferenzfolge bei allen Stufen durch die Berechnung richtig wiedergegeben wird.

Der Häufigkeitsfaktor für (110) wurde mit 3, für die übrigen (11*l*)-Interferenzen mit 6 eingesetzt, da (11*l*), (11*l*), (11*l*), (11*l*), (20*l*) und (20*l*) bei der Berechnung gleiche Intensitäten ergaben. Die Absorption konnte bei der Salpetersäureverbindung unbedenklich vernachlässigt werden.

Bei der Berechnung wurden die NO_3 -Ionen nicht berücksichtigt, weil es sehr unwahrscheinlich ist, daß die Lage der *N*- und *O*-Ionen in *a*- und *b*-Richtung mit einiger Sicherheit festgelegt werden kann. Da sich die allein für die Kohlenstoffatome berechneten Intensitätswerte schon bei der 2. Stufe für die verschiedenen (11*l*)-Interferenzen stark unterscheiden und die gemessenen Werte befriedigend wiedergeben, würde eine Einbeziehung der NO_3 -Ionen in die Berechnung keine sehr wesentliche Änderung der Werte mehr herbeiführen können.

Bei der 1. Stufe ergibt die Berechnung einen ziemlich gleichmäßigen Intensitätsabfall mit steigendem *l* in Übereinstimmung mit den gefundenen Intensitäten. Der Einfluß der NO_3 -Ionen auf die (11*l*)-Interferenzen muß daher selbst bei der 1. Stufe gering sein.

Die beobachteten Intensitätsverhältnisse der (11*l*)-Interferenzen der Überchlorsäureverbindungen stimmen mit denen der Salpeter-

Tabelle 9. (111)-Interferenzen der 1. bis
Ohne Berücksichtigung der Absorption und ohne

1. Stufe $c = 1 \cdot 78_4 \text{ \AA}$					2. Stufe $c = 2 \cdot 11_4 \text{ \AA}$					3. Stufe $c = 1 \cdot 14_4 \text{ \AA}$		
111	sin ϑ		Intensität		111	sin ϑ		Intensität		111	sin ϑ	
	beob.	ber.	beob.	ber. $\cdot 10^{-3}$		beob.	ber.	beob.	ber. $\cdot 10^{-3}$		beob.	ber.
110	0'360	0'360	m.	16'8	110	0'360	m.-sch.	21'3		110	0'362	0'360
111	0'375	0'374	st.	27'7	111	0'361	0'362	25'2		111	—	0'365
112	0'411	0'411	m.	20'6	112	—	0'368	—	13'2	112	0'377	0'376
113	0'466	0'466	sch.-m.	12'8	113	0'376	0'376	st.	99'6	113	0'396	0'394
114	0'533	0'533	sch.	7'9	114	—	0'387	—	3'0	114	0'421	0'418
115	0'609	0'610	sch.	4'9	115	0'403	0'401	sch.	41'4	115	—	0'447
					116	—	0'417	—	22'2	116	0'483	0'483
					117	—	0'434	—	1'8	117	0'523	0'517
					118	—	0'456	—	11'4	118	—	0'566
					119	0'472	0'477	s.sch.	35'4			
					1110	—	0'499	—	0'04			
					1111	0'520	0'524	s.sch.	24'6			
					1112	—	0'550	—	6'0			
					1113	—	0'576	—	0'4			

säureverbindungen überein. Auf eine besondere Wiedergabe kann daher verzichtet werden.

Es zeigt sich also, daß der Einfluß der Anionen auf die (111)-Interferenzen klein ist. Daraus kann geschlossen werden, daß die Anionen und Säuremoleküle in der α - und b -Richtung noch wesentlich stärker um die Mittellagen schwingen, als in der c -Richtung.

Die Kristallstruktur gibt also nur das Kohlenstoffgitter und die mittleren Abstände der Säuremoleküle und Anionen von den Kohlenstoffebenen.

Während der Aufbau des Kohlenstoffgitters für alle untersuchten Stufen der Salpeter- und Überchlorsäureverbindung auch in α - und b -Richtung als gesichert angesehen werden kann, ist dies bei der Schwefelsäureverbindung nur für die 1. Stufe der Fall.

Die 1. Stufe der Schwefelsäureverbindung tritt, wie auch aus Drehaufnahmen an Einkristallen eindeutig hervorgeht, in zwei Modifikationen, α und β , auf. Die Intensitätsverhältnisse der (001)-Interferenzen und daher auch die Gitterstruktur in Richtung der c -Achse sind bei beiden Modifikationen gleich. Die α -Form ent-

5. Stufe der Salpetersäureverbindung.

Berücksichtigung der Anionen und Säuremoleküle.

3. Stufe $= 1 \cdot 14'_4 \text{ \AA}$			4. Stufe $c = 2 \cdot 17'_8 \text{ \AA}$				5. Stufe $c = 21'_1 \text{ \AA}$							
Intensität			$11\bar{l}$		sin ϑ		Intensität		$11\bar{l}$		sin ϑ		Intensität	
ob. ber. $\cdot 10^{-3}$					beob.	ber.	beob.	ber. $\cdot 10^{-3}$			beob.	ber.	beob.	ber. $\cdot 10^{-3}$
	60'6	110	} 0'361 {	0'360	} m. {	84'6	110	} 0'362 {	0'360	} m. {	149'4			
	28'8	111		0'362		28'8	111		0'363		39'6			
st.	225'0	112	—	0'365	—	15'6	112	—	0'368	—	19'2			
h.	57'6	113	—	0'368	—	10'2	113	0'377	0'377	s.st.	618			
sch.	54'6	114	—	0'372	—	10'8	114	0'389	0'389	sch.	108			
	16'8	115	0'377	0'377	s.st.	392'4	115	—	0'404	—	33'0			
	67'2	116	—	0'384	—	10'2	116	0'422	0'422	s.sch.	126			
-st.	49'8	117	0'392	0'391	sch.	83'4	117	—	0'441	—	45'6			
	8'4	118	—	0'401	—	0'02	118	—	0'463	—	12'6			
		119	—	0'411	—	21'0	119	0'488	0'487	m.	156'6			
		1110	0'418	0'421	s.sch.	79'2	1110	0'514	0'512	m.	124'8			
		1111	—	0'433	—	3'0	1111	—	0'538	—	8'4			
		1112	—	0'445	—	31'8	1112	—	0'566	—	19'8			
		1113	—	0'458	—	5'4								
		1114	—	0'471	—	3'0								
		1115	0'488	0'485	sch.-m.	108'6								
		1116	—	0'500	—	0'01								
		1117	0'517	0'515	sch.-m.	84'6								
		1118	—	0'531	—	2								

spricht der Salpetersäure- und Überchlorsäureverbindung mit einfacher Identitätsperiode = $7'98 \text{ \AA}$, die β -Form dagegen verlangt wieder auf Grund der $(11\bar{l})$ -Interferenzen eine doppelt so große Identitätsperiode = $15'96 \text{ \AA}$. Für die β -Form muß daher eine Lage der C-Schichtebenen übereinander wie im Graphit angenommen werden (vgl. Abb. 7).

Der ziemlich gleichmäßige Intensitätsabfall der $(11\bar{l})$ -Interferenzen der α -Modifikation ist derselbe wie bei der gleichgebauten 1. Stufe der Salpetersäure und Überchlorsäureverbindung. Bei der β -Form treten nur $(11\bar{l})$ -Interferenzen mit ungeradem l auf. Der Strukturfaktor der $(11\bar{l})$ -Interferenzen für die β -Modifikation ist der gleiche wie für Graphit und ergibt daher auch schon ohne Einbeziehung der SO_4^{2-} -Ionen ebenfalls ein stärkeres Hervortreten der Interferenzen mit ungeradem l gegenüber denen mit geradem l (vgl. Tabelle 10). Es ist denkbar, daß durch Absorption und durch das Streuvermögen der SO_4^{2-} -Ionen die Intensitäten der $(11\bar{l})$ -Interferenzen soweit geschwächt werden, daß sie bei der β -Modifikation nicht mehr beobachtet werden können.

Tabelle 10. (11*l*)-Interferenzen der 1. Stufe der Schwefelsäureverbindung. Ohne Berücksichtigung der SO_4^{2-} -Ionen und der Absorption.

$c = 7.98 \text{ \AA}$ α -Modifikation					$c = 2 \cdot 7.98 \text{ \AA}$ β -Modifikation				
11 <i>l</i>	$\sin \vartheta$		Intensität		11 <i>l</i>	$\sin \vartheta$		Intensität	
	beob.	ber.	beob.	ber. $\cdot 10^{-3}$		beob.	ber.	beob.	ber. $\cdot 10^{-3}$
110	0.361	0.360	st.	16.8	110	0.361	0.360	m.	16.8
111	0.373	0.374	st.	27.7	111	0.365	0.364	st.	93.0
112	0.413	0.409	m.	20.9	112	—	0.374	—	27.7
113	0.465	0.463	sch.	13.3	113	0.391	0.389	m.	72.0
114	0.530	0.528	sch.	8.1	114	—	0.409	—	20.9
115	0.601	0.602	s.sch.	5.2	115	0.436	0.434	s.sch.	50.8
					116	—	0.463	—	13.3
					117	0.496	0.494	s.s.sch.	30.7
					118	—	0.528	—	8.1

Ein Zusammenhang zwischen der Herstellungsweise der Präparate und dem Auftreten der beiden Modifikationen ließ sich nicht eindeutig feststellen. Bei Oxydation von grob- und feinkristallinem Graphit mit CrO_3 traten unabhängig von der Temperatur, der Einwirkungsdauer und eines Überschusses an Oxydationsmittel immer beide Formen nebeneinander auf. Mit HNO_3 oxydierte Präparate zeigten überwiegend die β -Modifikation allein.



Abb. 7. Schematische Darstellung der C-Schichtenfolge bei der α - und β -Modifikation der 1. Stufe der Schwefelsäureverbindung. Schnitt senkrecht zu den Schichtebenen parallel der a -Achse.

Bei den Zwischenstufen der Schwefelsäureverbindung läßt sich für die Anordnung der Kohlenstoffschichtebenen in a - und b -Richtung noch kein einfaches Bauprinzip angeben. Die (11*l*)-Interferenzen verlangen für alle Zwischenstufen eine Verdoppelung der Identitätsperiode in Richtung der c -Achse. Daher stimmt die Interferenzfolge bei der 3. und 5. Stufe nicht mit der der Salpetersäureverbindung überein. Ein Unterschied zwischen den einzelnen Zwischenstufen der Schwefelsäureverbindung einerseits und denen der Überchlorsäure- und Salpetersäureverbindung andererseits tritt auch in den Abständen der Schichtebenen zutage. Bei der Schwefelsäureverbindung ist die Aufweitung der mit Anionen-

schichten besetzten Schichtenlücken bei allen Stufen dieselbe wie bei der 1. Stufe. Bei den beiden anderen Verbindungen ist sie jedoch für die Zwischenstufen kleiner als für die 1. Stufe (vgl. Tabelle 1, S. 47).

Es ist möglich, daß am Aufbau des Kohlenstoffgitters bei den Zwischenstufen der Schwefelsäureverbindung außer den beiden im Graphit abwechselnd vorkommenden Lagen der Kohlenstoffsechsecknetze noch eine dritte beteiligt ist, die in Richtung der Sechseckanten nochmals um eine Sechseckkante verschoben ist.

Anordnung der Säuremoleküle bzw. -ionen in der ersten Stufe der Schwefelsäure-Graphitverbindung.

Auf Drehaufnahmen von Graphit-Bisulfateinkristallen um die a - und b -Achse treten in der Nähe des Durchstoßpunktes des Primärstrahles Überstrukturinterferenzen auf, die, bezogen auf die a - und b -Achsen des Graphits, mit $(10l)$ und $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} l)$ indiziert werden müssen. Sie verlangen also eine Verdoppelung des Elementarkörpers des Graphits in a - und b -Richtung. Diese Interferenzen können nur von den Schwefelsäuremolekülen bzw. -ionen herrühren, da die Kohlenstoffatome keine höhere Identitätsperiode als im Graphit aufweisen können. Bemerkenswert ist, daß in keinem Falle die höheren Ordnungen der Überstrukturinterferenzen beobachtet werden konnten.

Mit dem analytisch und pyknometrisch ermittelten Verhältnis von 1 Säuremolekül bzw. -anion auf ~ 8 C-Atome und den Identitätsperioden von $Ja = 2 \cdot 4 \cdot 25 \text{ \AA}$ und $Jb = 2 \cdot 2 \cdot 46 \text{ \AA}$ läßt sich eine Dreieckpackung der Anionen und Säuremoleküle angeben, die sich dem Sechsecknetz der C-Atome anpaßt und die auch dem Platzbedarf der Schwefelsäuremoleküle gerecht wird (vgl. Abb. 8).

Eine einzige Drehaufnahme eines Kristalles der β -Modifikation um die c -Achse ließ die $(10l)$ -Interferenzen als paarweise auftretende, verwaschene Zonenstreifen erkennen (Abb. 9a). Hieraus konnte die

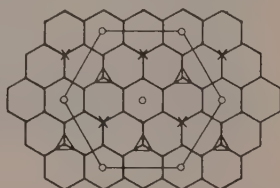


Abb. 8. Dreieckpackung der Anionen und Säuremoleküle in der 1. Stufe der Schwefelsäureverbindung (β -Modifikation) im Vergleich zum Sechsecknetz der C-Atome.

- Anionen bzw. Säuremoleküle der 1. Schicht.
- × Anionen bzw. Säuremoleküle der 2. Schicht.
- Δ Anionen bzw. Säuremoleküle der 3. Schicht.

Identitätsperiode der Säureschichten in Richtung der c -Achse zu $\sim 23.9 \text{ \AA}$ berechnet werden. Da der Abstand zweier Säureschichten 7.98 \AA beträgt, umfaßt die Identitätsperiode also drei Säureschichten, und somit wird die gemeinsame Identitätsperiode der Kohlenstoff- und Säureschichten $= 2 \cdot 23.9 \text{ \AA}$. Als wahrscheinlichste Deutung erscheint, daß die Säureschichten jeweils um $2.83 \text{ \AA} = 1/3 I_a$ des Elementarkörpers der Säuremoleküle in Richtung der a -Achse gegeneinander verschoben sind. Diese Anordnung verlangt, wie sich aus der

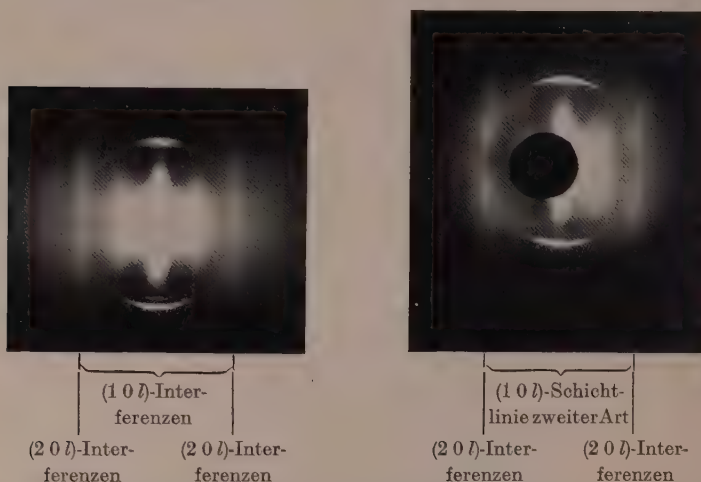


Abb. 9a. Drehaufnahme um die c -Achse eines Graphitbisulfat-Einkristalls 1. Stufe β -Modifikation mit $(10l)$ -Interferenzen der Schwefelsäuremoleküle bzw. Anionen.

Abb. 9b. $(10l)$ -Interferenzen zu einer Schichtlinie zweiter Art zusammengeflossen.

Berechnung des Struktur factors der S -Ionen ergibt, die Auslöschung von (100) , (103) , (106) , (109) , dagegen das Auftreten von (101) , (102) , (104) , (105) , (107) und (108) in guter Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten (vgl. die folgende Tabelle 11).

Während in diesem einen Falle die Überstrukturinterferenzen das Schwefelsäuregitter allein zu ermitteln gestatteten und andererseits aus den $(00l)$ - und $(11l)$ -Interferenzen der Aufbau des Kohlenstoffgitters bestimmt werden konnte, war es jedoch wegen des geringen Einflusses der Anionen auf die Intensität der $(11l)$ -Interferenzen nicht möglich, die Orientierung der beiden Gitter zueinander

Tabelle 11. Strukturfaktoren der Schwefelionen für die $(10l)^1$ -Interferenzen der Säureschichten bei der 1. Stufe der Schwefelsäureverbindung. Indizierung bezogen auf die a - und b -Achsen des Graphitgitters. J_c für das Schwefelsäuregitter = 23.9 \AA .

$10l^1$	Intensität beob.	S_{Schwefel} ber.	$10l$	Intensität beob.	S_{Schwefel} ber.
100	—	0	105	sch.	57.6
101	m.	58.6	106	—	0
102	m.	58.4	107	s.sch.	56.7
103	—	0	108	s.sch.	56.1
104	sch.	57.9	109	—	0

in a - und b -Richtung festzulegen. Die Abb. 10 zeigt ein Gesamtbild der Struktur der 1. Stufe der Schwefelsäureverbindung des Graphits für die β -Modifikation, wobei angenommen wurde, daß die Säuremoleküle bzw. -anionen jedesmal unter oder über einem C-Atom liegen. Jedoch sind auch andere Lagen der beiden Gitter zueinander möglich, wobei die Säuremoleküle in den einzelnen Schichten sogar stets in gleicher Weise zu den benachbarten Kohlenstoffatomen orientiert sein können.

Mit Ausnahme der einen Aufnahme waren auf allen anderen Drehaufnahmen um die c -Achse die $(00l)$ -Interferenzen zu einer Schichtlinie zweiter Art²⁾ zusammengefloßen. Die Abb. 9b läßt eine solche Schichtlinie zweiter Art erkennen. Hieraus folgt, daß die periodische Ordnung der Säureschichten zueinander in a - und b -Richtung meist nicht regelmäßig ist, was bei der verhältnismäßig geringen Ladung der Schichten und den damit geringen Kräften, die zwischen den Säureschichten wirken, verständlich ist. Aus dem Fehlen der höheren Ordnungen der Überstrukturinterferenzen und aus der schon erwähnten Tatsache, daß die Säuremoleküle bzw. -anionen keinen merklichen Einfluß auf die Intensität der $(11l)$ -Interferenzen ausüben, während ihr Einfluß auf die $(00l)$ -Interferenzen groß ist, geht deutlich hervor, daß die Ordnung der Säuremoleküle und -anionen in der Ebene der Schichten sehr viel stärker gestört ist als senkrecht dazu. Dies ist bei der Geschwindigkeit der Umwandlungen der einzelnen Stufen ineinander, bei der die Säureschichten leicht und schnell aus dem Kristall in die Lösung und wieder zurückwandern, leicht

¹⁾ Jeweils summiert über $10l$, $10\bar{l}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}l$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{l}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}l$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{l}$.

²⁾ Vgl. auch die Beschreibung solcher Schichtlinien zweiter Art bei LAVES, Z. Kristallogr. **90** (1935) 273, 279, 377.

verständlich. Auch ist zu erwarten, daß die Dreieckspackung der Säuremoleküle und -anionen Lücken aufweisen kann, da die analytischen Bestimmungen des Säuregehaltes und des Oxydationsgrades

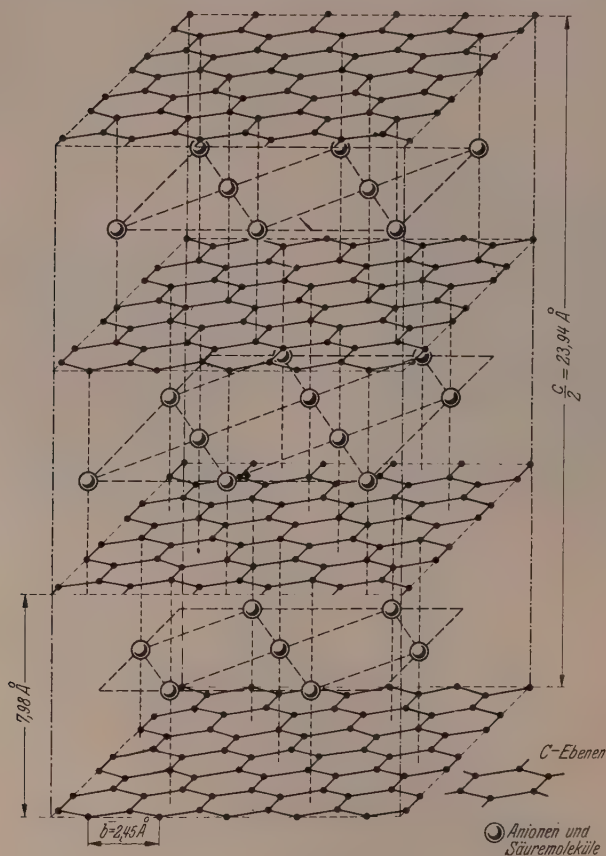


Abb. 10.

oft einen niederen Wert ergeben, als es der idealen Zusammensetzung $C_{24} \cdot HSO_4 \cdot 2 H_2SO_4$ entspricht.

Herrn Prof. Dr. U. HOFMANN (Rostock) danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 107: Methylderivate.

Von
J. Wagner.

(198. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 8. 39.)

Die Schwingungsspektren der Methylderivate $Y \cdot CH_2 \cdot X$ mit den Substituenten CH_3 , F , Cl , Br , J werden analysiert. Als Grundlage für die Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den neun Normalschwingungen dienen einerseits die Ultrarot- und RAMAN-Spektren sowie deren Polarisationszustand, der für neun Derivate bestimmt wurde, andererseits die Auswahlregeln für die Systeme C_{2v} und C_s sowie die rechnerische Untersuchung über das allgemeine Verhalten des einfachen Valenzkraftsystems H_2CX_2 . Schließlich werden mit Hilfe eines durch Kantenkräfte erweiterten Modells die Molekülkonstanten für H_2CCl_2 , H_2CBr_2 , H_2CJ_2 probeweise bestimmt.

I. Einleitung.

In Fortsetzung meiner vorangehenden Untersuchungen an Methyl- (I)¹⁾ und Äthylderivaten (II)²⁾ über die Eignung des einfachen BJERRUMSchen Valenzkraftmodelles zur Beschreibung der Schwingungsspektren niederatomiger Moleküle werden in der vorliegenden Mitteilung die Methylenhalogenide H_2CX_2 ($X = \text{Halogen}$) als 5-Massensysteme behandelt.

Dabei wird als erstes Ziel die gesicherte Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den Normalschwingungen angestrebt; während nämlich für den einen Teil derselben (Ketten- und CH -Valenzfrequenzen) diesbezüglich zwar volle Klarheit herrscht, sind doch für den anderen Teil — insbesondere für die zur Knickung und Verdrillung des Moleküls gehörigen Frequenzen — die Verhältnisse noch undurchsichtig. Die gesicherte Zuordnung ist aber nicht nur die notwendige Voraussetzung für jeden Versuch, die Spektren zur Bestimmung von Molekülkonstanten zu verwerten; sie gestattet darüber hinaus „im Wege der Interpolation“ die Zuordnung in verwandten Molekülen,

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 36.
Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 439.

²⁾ J. WAGNER,

wie z. B. in den rechnerisch nicht mehr erfaßbaren „gemischten“ Halogeniden $X \cdot H_2C \cdot Y$, sie läßt zusätzliche Aussagen über die Spektren der Äthylderivate ($X = CH_3$) erwarten und sie kann — vgl. die nachfolgende Mitteilung — zu einer vollständigen Zuordnung der noch wenig diskutierten Schwingungsspektren der „gemischten“ Methantrihalogenide $XHCY_2$ verhelfen.

Das nächste Ziel war die Errechnung von Molekülkonstanten: dabei ergaben sich Schwierigkeiten, die eine Verfeinerung des Modells notwendig machten. Aus den hierfür bestehenden vielen Möglichkeiten wurde versuchsweise die Einführung von Wasserstoff \longleftrightarrow Halogenkantenkräften ausgewählt, weil dies (vgl. die Diskussion in II) eine verhältnismäßig einfache Beseitigung bzw. Milderung jener Widersprüche erhoffen läßt, die sich ohne sie für die Zahlenwerte einer $C-X$ -Federkraft in den verschiedenen Derivaten einstellen.

Im zweiten Teil dieser Abhandlung werden die allgemeinen Eigenschaften des Schwingungsspektrums eines Valenzkraftsystems H_2CX_2 besprochen und damit die von seiten der Theorie erhältlichen Hilfsmittel für die Zuordnung bereitgestellt, während im dritten Teil die experimentellen Grundlagen (RAMAN-Frequenzen, Polarisationsverhältnisse in den Streuspektren, Ultrarotfrequenzen) gesammelt werden. Im vierten Teil wird die Zuordnung durchgeführt und begründet und im fünften das Ergebnis einer probeweisen Bestimmung der Molekülkonstanten mitgeteilt.

II. Allgemeines Verhalten des einfachen Valenzkraftmodelles für H_2CX_2 .

Die neun Schwingungsformen des Modells mit der Symmetrie C_{2v} verteilen sich bekanntlich¹⁾ in folgender Art auf die vier möglichen Symmetrieklassen:

	C_2	σ_x	σ_y	Auswahl	Frequenzen
A_1	s	s	s	p, a	$\omega_1 \quad \omega_2 \quad \omega_3 \quad \omega_4$
A_2	s	as	as	$\bar{d}p, ia$	ω_5
B_1	as	s	as	$\bar{d}p, a$	$\omega_6 \quad \omega_7$
B_2	as	as	s	$\bar{d}p, a$	$\omega_8 \quad \omega_9$

Werden die Atomabstände mit s_i (s_1 und s_2 , vgl. Abb. 1), die Winkel mit ε_i (2α , 2β , γ ; $\cos \gamma = -\cos \alpha \cos \beta$), die Federkräfte mit f_i (Valenzkräfte f_1, f_2 , Kantenkraft $f_{1,2}$), die winkelerhaltenden Kräfte mit d_i (d_1, d_2, d_3) bezeichnet, dann ist, wenn von Wechselwirkungs-

¹⁾ Vgl. z. B.: K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 340.

gliedern abgesehen wird, der Potentialansatz für das Valenzkraftmodell:

$$2 U = \sum f_i (\Delta s_i)^2 + \sum d_i (\Delta \varepsilon_i)^2.$$

Das Potential spaltet auf in die zu den vier Schwingungstypen A_1 , A_2 , B_1 , B_2 gehörigen Teilpotentiale, aus welchen sich in bekannter Weise (S.R.E. II, S. 7) die Bewegungs- und Frequenzgleichungen ableiten lassen. Das Ergebnis der Rechnung wird im „mathematischen Anhang“ mitgeteilt.

Da erfahrungsgemäß die Unterschiede in den Spektren der zum gleichen Molekültypus gehörigen Halogenide (hier H_2CX_2) in erster Linie durch die Variation der Massen (von 19 bis 127) und erst in zweiter Linie durch die Variation der Federkräfte (von etwa 5 bis $2 \cdot 10^5$ Dyn/cm) bedingt sind, wurde zur Gewinnung des nötigen Überblickes über Frequenzgang und Schwingungsformen folgendes vereinfachte Beispiel numerisch

ausgewertet: $m_1 = 1$ (H), $M = 12$ (C), m_2 variabel (1, 2, 4, 12, 36, 120, ∞); $2\alpha = 2\beta = 109^\circ 28' 17''$ (Tetraederwinkel), $s_1 = s_2$, $f_1 = f_2 = 3 \cdot 6 \cdot 10^5$ Dyn/cm, $f_{1,2} = 0$, $d_1 = d_2 = d_3 = f_1/10$. Mit Hilfe der so erhaltenen Frequenzen²⁾ wurden die Schwingungsformen (Richtung und Größe der Amplituden für jede Masse) und aus diesen, da sich die räumliche Verzerrung und ihre Veränderung bei Änderung des Modelles nur schwer zeichnerisch darstellen läßt, die „Potentialverteilung“ berechnet; d. h. es wurde für jede Schwingungsform bestimmt, wie sich die Gesamtenergie auf die einzelnen durch die Verzerrung beanspruchten rücktreibenden Kräfte (f_i , d_i) prozentuell verteilt. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in den Abb. 2 und 3 graphisch dargestellt, die einen Überblick über die Veränderung der Potentialverteilung und des Schwingungsspektrums bei Änderung der Massen

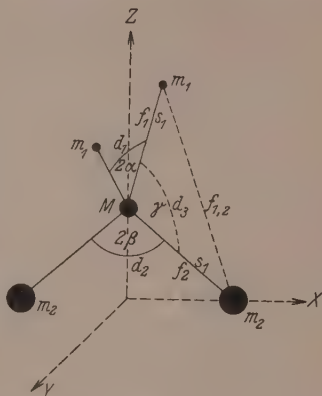


Abb. 1. Das Valenzkraftmodell¹⁾.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: In Abb. 1 ist die Atomentfernung $M \leftarrow m_2$ fehlerhaft mit s_1 statt mit s_2 beschriftet. Der Abstand $m_1 \leftarrow m_2$ wurde mit s_3 bezeichnet.

²⁾ Die Frequenzgleichung vierten Grades für die Schwingungen der Klasse A_1 wurde nach dem Verfahren von GRAEFFE numerisch ausgewertet.

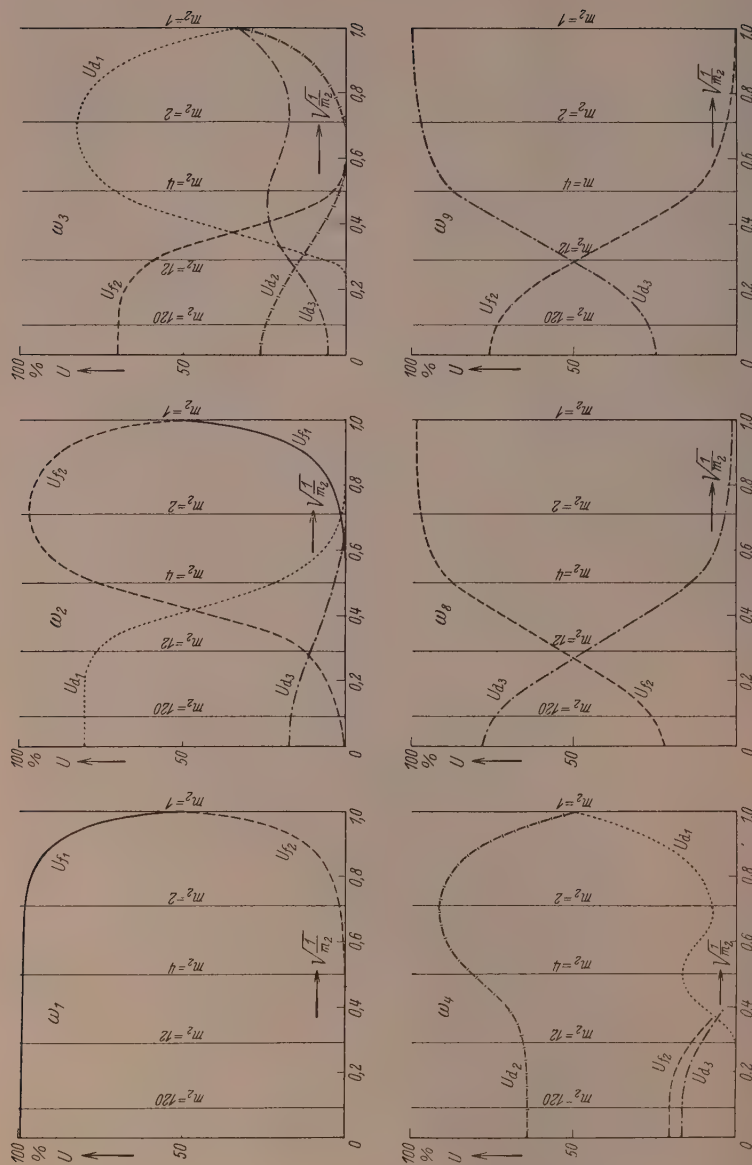


Abb. 2. Potentialverteilung für einige Schwingungsformen des Modelles H_2CX_2 (Abszisse $\sqrt{I/m_2}$, Ordinate U in Prozenten).

m_2 (bzw. als Funktion von $\sqrt{1/m_2}$) für das vereinfachte Modell H_2CX_2 geben. (Vgl. auch die für großes m_2 gedachten schematisierten Schwingungsformen in Abb. 4.)

Für die Frequenzen $\omega_5, \omega_6, \omega_7$ erübrigt sich eine graphische Darstellung der Potentialverteilung, die in diesen drei Fällen fast unabhängig von der Masse m_2 ist; bei ω_5 wird nur d_3 beansprucht (Verdrillungsschwingung), bei ω_6 fast nur f_1 (CH -Valenzschwingung), bei ω_7 fast nur d_3 (Knickschwingung).

Mit Rücksicht darauf, daß man eine Frequenz um so eher als „charakteristisch“ bezeichnen kann, je mehr von der Gesamtenergie auf die Beanspruchung einer bestimmten Federkraft verwendet wird, gestattet Abb. 2 folgende Aussagen über die einzelnen Frequenzen:

- ω_1 : Für alle Werte von X eine CH -Valenzschwingung; auch im Molekül, wo im allgemeinen f_1 und f_2 verschieden sind; denn gerade in jenem Massenbereich, in dem nicht mehr nur f_1 beansprucht wird, nämlich für $m_2 = 2$, kommt als Substituent nur Deuterium in Betracht, für welches $f_2 = f_1$ gilt.
- ω_2 : Für kleine Werte von m_2 eine CH -Valenz-, für große Werte eine CH -Deformationsschwingung.
- ω_3 : Für kleines m_2 eine CH -Deformations-, für großes m_2 eine CX -Valenzschwingung.
- ω_4 : Für alle Werte von m_2 eine CX -Deformationsschwingung.
- ω_8 : Für kleines m_2 eine CH -Valenz-, für großes m_2 eine CH -Knickschwingung.
- ω_9 : Für kleines m_2 eine CH -Knick-, für großes m_2 eine CX -Valenzschwingung.

Diese eben gemachten Feststellungen finden ihre Bestätigung bei Betrachtung des in Abb. 3 dargestellten Frequenzganges. Für $m_2 = 1$ (CH_4) tritt Entartung ein, und es werden $\omega_1, \omega_6, \omega_8$, ferner $\omega_4, \omega_7, \omega_9$ sowie ω_3, ω_5 untereinander frequenzgleich. Im Gebiete der großen Massen, etwa $m_2 > 12$, sind $\omega_1, \omega_2, \omega_6$ fast massenunabhängig; sollten sich daher im Molekülspektrum Frequenzänderungen einstellen, so sind diese nur auf Änderungen der Kraft-, Längen- oder Winkelverhältnisse zurückführbar. Man sieht weiters, wie ω_2 und ω_8 mit zunehmenden m_2 aus dem Gebiet der hohen CH -Valenzfrequenzen in das der CH -Deformationsfrequenzen übergehen. Würde man, was zur Wahrung der Übersichtlichkeit unterlassen wurde, in Abb. 3 auch noch die zum Dreiecksmodell $m_2 - M - m_2$ ($M = 14, CH_2$) gehörigen Frequenzen $\delta_\pi, \omega_\pi, \omega_\nu$ eintragen (berechnet mit gleichem f, d, β), dann

würde man erkennen, daß δ_π (symmetrische Deformationsfrequenz) ganz nahe an ω_4 zu liegen kommt, daß ω_π (symmetrische Valenzfrequenz) zuerst (für großes m_2) mit ω_3 , dann (für kleines m_2) mit ω_2

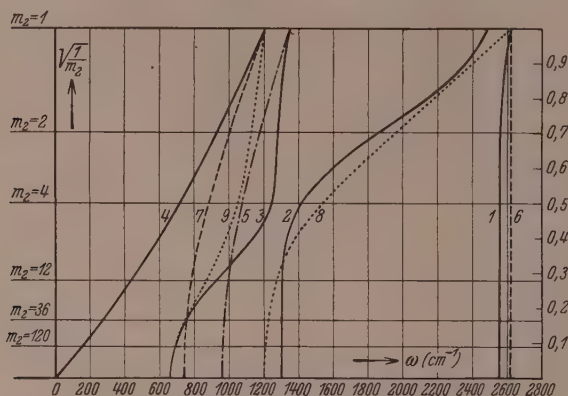


Abb. 3. Frequenzverlauf bei Änderung der Massen $m_2(X)$ im vereinfachten Modell für H_2CX_2 . Hier und in Abb. 4 gehören ausgezogene Kurven zu Schwingungen der Klasse A_1 , strichpunktigte Übergänge zu A_2 , gestrichelte zu B_1 , punktierte zu B_2 .

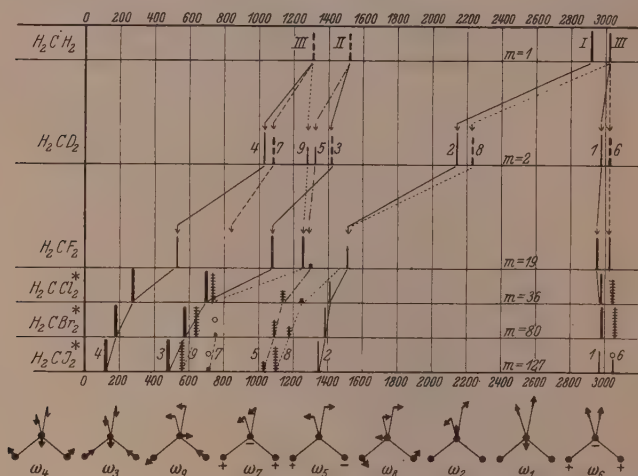


Abb. 4. Frequenzverlauf in den Schwingungsspektren von Methylenderivaten¹⁾.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Bei der Schwingungsform für ω_6 in Abb. 4 soll der rechte Pfeil in die entgegengesetzte Richtung weisen.

parallel verläuft, während ω_6 (antisymmetrische Valenzfrequenz) zuerst parallel mit ω_9 , dann parallel mit ω_8 geht.

Um zu zeigen, wie gut bereits das einfache, der Abb. 3 zugrunde gelegte Modell die charakteristischen Züge des Frequenzganges in den Schwingungsspektren der Moleküle darzustellen vermag, sind der in Abb. 3 ausgesprochenen Erwartung — unter Vorwegnahme der späteren Ergebnisse — die beobachteten Molekülspektren der sechs möglichen Methylenderivate mit homogenem Substituenten X — nämlich $X = H, D, F, Cl, Br, J$ — in Abb. 4 gegenübergestellt. Am Fuße der letzteren sind zur Erleichterung des Vergleiches mit anderen Arbeiten, in denen geänderte Frequenzbezeichnungen verwendet werden, die schematisierten Schwingungsformen für den Fall $m_2 > M > m_1$ angegeben. Zu Abb. 4 ist zunächst einschränkend zu bemerken, daß die längsgestrichelten Linien in CH_4 und CH_2D_2 nicht beobachtet, sondern errechnet wurden (MACWOOD und UREY¹⁾); ferner, daß für Substanzen, deren Formel gesternt ist, Polarisationsmessungen vorliegen, und daß in diesem Falle depolarisiert gefundene Linien quer gestrichelt und solche, deren ρ nicht bestimmt werden konnte, mit \circ bezeichnet sind. — Die verwendeten experimentellen Daten werden — abgesehen von CH_4 und CH_2D_2 — im dritten, die getroffene Zuordnung im vierten Abschnitt ausführlicher besprochen.

III. Die beobachteten Schwingungsspektren der Methylenderivate.

Nahezu das gesamte verfügbare Beobachtungsmaterial ist in der Übersichtstabelle 1a, b zusammengestellt, die sich auf Methylenderivate $X \cdot CH_2 \cdot Y$ mit den Substituenten CH_3, F, Cl, Br, J erstreckt. Nicht eingetragen wurden in jenen Fällen, bei denen die Methylgruppe Substituent ist, die CH -Valenzfrequenzen im Gebiet 2700 bis 3000; ihre Lage ist übrigens aus Abb. 5 ersichtlich. Die getroffene Zuordnung zu den mit ω_1 bis ω_9 bezeichneten Schwingungsformen (vgl. Abb. 2, 3, 4) greift wieder dem Abschnitt IV vor. Im unteren Teil der Tabelle sind jene Frequenzen zusammengestellt, die als Ober- oder Kombinationstöne aufgefaßt werden, sowie jene, die weder zu Grund- noch zu Obertönen zugeordnet werden können; wobei zu bemerken ist, daß überzählige Frequenzen im Gebiet um 2800 bis 2911 wohl als durch FERMI-Resonanz entstanden zu erklären sind.

¹⁾ G. E. MACWOOD und H. C. UREY, J. physic. Chem. 4 (1936) 402.

Tabelle 1a und b. Das experimentelle Material zu den

	<i>F F</i>	<i>CH₃ CH₃</i>	<i>F Cl</i>	<i>CH₃ Cl</i>	<i>CH₃ Br</i>	<i>CH₃ J</i>
ω_4 $\left\{ \begin{array}{l} \varrho \\ Ra \\ Ur \end{array} \right.$	— 532 (5) —	— 375 (2 b) —	— 385 (10) —	0'40 335 (5) 335	0'37 292 (3) 290	0'28 262 (6) 260
ω_3 $\left\{ \begin{array}{l} \varrho \\ Ra \\ Ur \end{array} \right.$	— 1079 (10) —	— 867 (9) 865 (m.)	— 743 (10 b) —	0'15 656 (10) 660	0'19 560 (10) 560	0'22 500 (14) 500
ω_9 $\left\{ \begin{array}{l} \varrho \\ Ra \\ Ur \end{array} \right.$	— 1262 (9) —	— 1054 (3 b) 1060 (s.)	— 1046 (2 b) —	0'73 968 (3) 975	0'88 960 (1 b) 965	0'64 951 (2) 955
ω_7 $\left\{ \begin{array}{l} \varrho \\ Ra \\ Ur \end{array} \right.$	— ○ —	— ○ 735 (m.)?	— ○ —	○ ○ 790?	○ ○ 770?	○ ○ 740?
ω_5 $\left\{ \begin{array}{l} \varrho \\ Ra \\ Ur \end{array} \right.$	— 1294 (0) —	— 1278 (1)? ○	— ○ —	— ? —	— ? —	— ? —
ω_8 $\left\{ \begin{array}{l} \varrho \\ Ra \\ Ur \end{array} \right.$	— 1509 (?) —	— [1452?] —	— 1353 (2) —	○ 1281 (0 b) 1285 (st.)	0'45 1248 (2 b) 1250 (st.)	0'21 1197 (6) 1205 (st.)
ω_2 $\left\{ \begin{array}{l} \varrho \\ Ra \\ Ur \end{array} \right.$	— 1509 (3) —	— [1452 (1 b)] 1450 (st.)	— 1468 (2) —	[0'78] [1447 (4)] [1455]	[0'91] [1442 (2 b)] [1450]	[0'88] [1436 (2)] [1445]
ω_1 $\left\{ \begin{array}{l} \varrho \\ Ra \\ Ur \end{array} \right.$	— 2963 (10) —	— ? —	— 2993 (10 b) —	— ? —	— ? —	— ? —
ω_6 $\left\{ \begin{array}{l} \varrho \\ Ra \\ Ur \end{array} \right.$	— 3030 (5) —	— ? —	— 3048 (6 b) —	— ? —	— ? —	— ? —
$2 \omega_4$	1054 (3)	(750 m.)	○	○	○	○
$2 \omega_3$	○	(1730 s.)	○	○	○	985
$2 \omega_9$	○	○	○	○	○	○
$\omega_4 + \omega_3$	○	○	○	○	○	○
$\omega_4 + \omega_9$	○	○	○	○	○	○
$\omega_3 - \omega_4$	746 (00)	○	○	○	○	○
Nicht zu-geordnet $\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ 2838 (4) \end{array} \right.$	— — 2838 (4)	1152 (2) (1170) (930) —	1004 ($1/2$) — 2911 (4)	1071 (3) 1238 (0) 1385 (3 b)	1069 (1) — (1380)	1049 (1) — 1372 (1)

Für die Grundtöne ist — soweit möglich — angegeben: Unter ϱ der Depolarisationsgrad der RAMAN-Linie, unter *Ra* ihre Frequenz, unter *Ur* die ultrarote Absorptionsfrequenz. Ein Querstrich bedeutet, daß keine Beobachtung vorliegt, ein ○ dagegen, daß zwar beobachtet,

Schwingungsspektren der Methylenderivate $X \cdot CH_2 \cdot Y$.

	<i>Cl Cl</i>	<i>Cl Br</i>	<i>Cl J</i>	<i>Br Br</i>	<i>Br J</i>	<i>J J</i>
ω_4 {	ϱ 0'43 <i>Ra</i> 283 (9) <i>Ur</i> —	0'40 226 (12) —	0'30 194 (10) —	0'35 174 (15) —	<i>p</i> 144 (11) —	0'42 121 (15) —
ω_3 {	ϱ 0'09 <i>Ra</i> 700 (12) <i>Ur</i> 737 (st.)	0'14 603 (12) 602 (st.)	0'24 527 (12) —	0'11 576 (20) 575 (st.)	0'15 517 (14b) —	0'19 483 (17) —
ω_3 {	ϱ 0'79 <i>Ra</i> 736 (4) <i>Ur</i> 737 (st.)	0'58 726 (5b) 724 (st.)	0'84 718 (4b) —	0'84 637 (8b) 644 (m.)	0'84 616 (6b) —	0'80 566 (11 b) 573 (m.)
ω_7 {	ϱ ○ <i>Ra</i> ○ <i>Ur</i> 737?	○ ○ 724	○ ○ —	○ ○ 723 (m.)	○ 706 (0) —	○ 713 (0) 715 (s.)
ω_6 {	ϱ 0'89 <i>Ra</i> 1148 (1) <i>Ur</i> 1132 (s.)	0'87 1130 (2) ○	○ 1126 (0) —	0'92 1090 (2) 1078 (s.)	<i>dp</i> ? 1065 (0) —	<i>dp</i> 1028 ($1/2$) 1032 (s.)
ω_8 {	ϱ — <i>Ra</i> 1255 (00) <i>Ur</i> 1246 (st.)	<i>p</i> 1224 (2) 1201 (m.)	0'29 1183 (3) —	0'82 1183 (1) 1176 (st.)	0'49 1150 (3b) —	<i>dp</i> 1103 (2) 1095 (m.)
ω_2 {	ϱ 0'88 <i>Ra</i> 1417 (3) <i>Ur</i> ~ 1428 (m.)	0'65 1403 (5) 1404 (m.)	0'56 1392 (3) —	0'53 1388 (8) ~ 1375 (m.)	0'56 1374 (4b) —	0'34 1348 (6) ~ 1334 (m.)
ω_1 {	ϱ 0'27 <i>Ra</i> 2985 (8) <i>Ur</i> —	0'20 2986 (5) —	<i>p</i> 2979 (5) —	<i>p</i> 2988 (10) —	○ 2978 (6) —	0'15 2968 (3) —
ω_6 {	ϱ <i>dp</i> <i>Ra</i> 3045 (3) <i>Ur</i> —	○ 3054 (4b) —	○ 3048 (1) —	<i>dp</i> 3061 (5) —	○ 3053 (2) —	○ 3048 (1) —
$2\omega_4$ {	○	○	378 (00)	342 (00)	294 (0)	235 ($1/2$)
$2\omega_3$ {	○	○	○	○	1020 (0)	963 ($1/2$)
$2\omega_9$ {	1464 (00)	1443 (0)	○	1272 (2)	1221 (2b)	1129 (4)
$\omega_4 + \omega_3$ {	(972)	(849?)	○	749 (0)	○	598 ($1/2$)
$\omega_4 + \omega_3$ {	○	○	1255 (00)	807 ($1/2$)	○	○
$\omega_3 - \omega_4$ {	○	○	○	407 (0)	373 ($1/2$)	362 (2)
nicht zu-	398 (00) (892)	(849)	801 (0)	—	906 (0)	781 (0)
ordnet	(1041)	1034 ($1/2$)	—	—	944 (00)	(1197)
	2822 (00)	2854 (0)	—	—	2833 (0)	1429 (0)

die betreffende Frequenz aber nicht gefunden bzw. ϱ nicht bestimmt werden konnte. Auf Unklarheiten in der Zuordnung wird durch ein Fragezeichen, auf vermutliche Überdeckung der Grundschiwingung durch innere Frequenzen der Methylgruppe (Äthyllderivate) durch

eckige Klammern verwiesen. Rund geklammerte Frequenzangaben (im unteren Teil der Tabelle) stammen von Absorptionsmessungen.

Bezüglich der verwendeten RAMAN-Spektren ist zu bemerken: Die Angaben für Methylenfluorid¹⁾ und Methylenfluorchlorid²⁾ stammen von GLOCKLER; die für die Äthylhalogenide sind „wahrscheinlichste“ Werte (WAGNER, II, loc. cit.); die für Propan von KOHLRAUSCH und KÖPPL³⁾; die für Chlor—Brom-, Chlor—Jod-, Brom—Jod-Methan von BACHER und WAGNER⁴⁾; und endlich wurden für die weiter unten der Konstantenbestimmung zugrunde gelegten Spektren von Dichlor-, Dibrom-, Dijod-Methan unter Verwendung aller verfügbaren Beobachtungen⁵⁾ gemittelte Streuspektren gebildet und aus diesen die wahrscheinlichsten RAMAN-Spektren abgeleitet (vgl. den Anhang).

Bezüglich der Ultrarotmessungen ist zu bemerken: Die Angaben für Propan stammen von BARTHOLOMÉ⁶⁾; jene für die Äthyl-derivate von CROSS und DANIELS⁷⁾ und jene für Dichlor-, Dibrom-, Dijod-, Chlor—Brom-Methan von EMSCHWILLER und LECOMTE⁸⁾.

Was endlich die Depolarisationsfaktoren ρ anbelangt, so sei auf die im „experimentellen Anhang“ zusammengestellten Tabellen verwiesen. Die Messungen wurden mit der REITZschen⁹⁾ Apparatur durchgeführt (vgl. auch PAULSEN)¹⁰⁾ und betreffen Äthyl-Chlorid, -Bromid, -Jodid sowie Dichlor-, Dibrom-, Dijod-, Chlor—Brom-, Chlor—Jod-, Brom—Jod-Methan. Zu den Ergebnissen sei noch ausgeführt: An Dichlor- und Dibrom-Methan wurde bereits von CABANNES und ROUSSET (loc. cit.) und TRUMPY (loc. cit.) beobachtet; Tabelle 2 ermöglicht den Vergleich der an drei unabhängigen Beob-

-
- ¹⁾ G. GLOCKLER und G. R. LEADER, J. chem. Physics **7** (1939) 382.
²⁾ G. GLOCKLER und J. H. BACHMANN, Physic. Rev. **55** (1939) 1273. ³⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 209. ⁴⁾ W. BACHER und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 191. ⁵⁾ W. BACHER und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 191. J. CABANNES und A. ROUSSET, Ann. Chim. Physique **19** (1933) 229. A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **55** (1930) 58; **56** (1930) 461; **57** (1931) 488. S. BHAGAVANTAM und S. VENKATESWARAN, Proc. Roy. Soc. London **127** (1930) 360. B. TRUMPY, Z. Physik **88** (1934) 226; **90** (1934) 133. K. W. F. KOHLRAUSCH und GR. PRINZ YPSILANTI, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 274. ⁶⁾ E. BARTHOLOMÉ, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 152. ⁷⁾ P. C. CROSS und F. DANIELS, J. chem. Physics **1** (1933) 48.
⁸⁾ G. EMSCHWILLER und J. LECOMTE, J. Physique Radium **8** (1937) 130. ⁹⁾ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 368; **38** (1937) 275, 381. ¹⁰⁾ O. PAULSEN, Mh. Chem. **72** (1939) 244.

achtungsstellen erhaltenen Zahlenwerte. Die Übereinstimmung ist mit Rücksicht auf die Schwierigkeit solcher Messungen im allgemeinen als hinreichend zu bezeichnen. Nur auf die ρ -Werte der Linien 1417 bzw. 1388 muß etwas näher eingegangen werden: CABANNES und ROUSSET beobachteten bei CH_2Cl_2 an der im ungefilterten Licht von Hg ϵ erregten Linie und fanden $\rho < 0.86$; TRUMPY beobachtete ebenfalls bei ungefiltertem Licht, fand bei k -Erregung $\rho = 0.83$, bei e -Erregung $\rho = 0.60$ und verwies darauf, daß der letztere Wert deshalb zu niedrig ausfällt, weil Überdeckung mit der hochpolarisierten Linie i -2986 vorliegt. Meine Messungen bestätigen TRUMPYS Ergebnis, da sich im gefilterten Licht (also ohne obige Überdeckung) bei e -Erregung $\rho = 0.88$ ergab. Dagegen muß TRUMPYS Ansicht über die Linie 1388 in Methylenbromid korrigiert werden; er findet $\rho < 0.86$ und schließt wieder wegen angeblicher Überdeckung mit i -2988 auf $\rho = 0.86$. Dagegen ist einzuwenden: Erstens würde hier i -2988 sich mit e -1410 überdecken und nicht mit e -1388; zweitens ist in diesem Falle $\Delta\nu = 1388$ von so hoher Intensität, daß eine Überdeckung, selbst wenn sie stattfände, den ρ -Wert nur wenig erniedrigen könnte; drittens liefern meine Messungen bei gefiltertem Licht, also bei Ausschluß einer Überdeckung, für e -1388 die Werte $\rho = 0.53$ bzw. 0.54 bzw. 0.52 , im Mittel $\rho = 0.53$. — Es ergibt sich also (vgl. Tabelle 1b) bezüglich der Frequenz ω_2 das eigenartige Resultat, daß die zugehörige RAMAN-Linie in fünf von den gemessenen sechs Fällen zweifellos als polarisiert zu bezeichnen ist (ρ zwischen 0.34 und 0.65), während für CH_2Cl_2 $\rho \sim 6/7$ beobachtet wird. Eine Ursache für diese Ausnahmestellung ist nicht erkennbar; vielleicht nimmt bei dieser Schwingung mit abnehmendem Gewicht der Substituenten ρ systematisch zu — etwas Derartiges ist in den Zahlen der Tabelle 1b angedeutet — und sollte in Methylenchlorid einen Wert knapp unter $6/7$ erreichen, während die Ungenauigkeit der Messung bereits ein $\rho \geq 6/7$ vortäuscht. — Die ρ -Werte für ω_2 in den Äthylderivaten können nicht zum Vergleich herangezogen werden, weil — wenn die Zuordnung richtig ist — Überdeckung mit einer CH -Schwingung der Methylgruppe stattfindet.

Bezüglich der Polarisierungsergebnisse für die Äthylderivate ist noch darauf zu verweisen, daß die Linien e -1385, 1380, 1372 zusammenfallen mit f -1447, 1442, 1436; da letztere depolarisiert sind, dürfte der ρ -Wert der ersteren verfälscht sein; vermutlich sind sie nicht als „ dp “ anzusehen.

Tabelle 2. Vergleich der ρ -Messungen für CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 .

Methylenchlorid				Methylenbromid			
ω	C. R.	Tr.	W.	ω	C. R.	Tr.	W.
283 (9)	0'24	0'25	0'43	174 (15)	0'44	0'40	0'35
700 (12)	0'07	0'07	0'09	576 (20)	0'10	0'12	0'11
736 (4)	$\sim 0'86$	0'84	0'79	637 (8 b)	$d\rho$	0'89	0'84
1148 (1)	$\sim 0'86$	0'87	0'89	1090 (2)	○	○	0'92
1255 (00)	○	○	○	1183 (1)	○	○	0'82
1417 (3)	p	0'83	0'88	1388 (8)	○	[$d\rho$]	0'53
2985 (8)	p	0'05	0'27	2988 (10)	○	0'10	p
3045 (3)	○	0'9	○	3061 (5)	○	0'85	○

IV. Die Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den Grundschrwingungen.

Nun ist noch die in Abb. 4 und Tabelle 1a und b vorweggenommene Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den neun Normal-schwingungen des Moleküls zu begründen; dies geschieht durch den Vergleich zwischen Erwartung und Befund einerseits in bezug auf die Auswahlregeln (Tabelle 1a und b), andererseits in bezug auf Höhe und Gang der Frequenzen (Abb. 3 und 4, sowie Abb. 5).

1. Die CH -Valenzfrequenzen ω_1, ω_6 . Erwartung: ω_1 polarisiert, ω_6 depolarisiert; beide bezüglich der Frequenzhöhe für $m_2 > 12$ unabhängig vom Gewicht des Substituenten. Befund: Bei Substitution durch Cl , Br , J wird die Erwartung erfüllt; bei Substitution durch F (vgl. Abb. 4) tritt Frequenzerniedrigung ein, die dem Fluor auch hier, ebenso wie als Substituent an Benzol¹⁾, eine Sonderstellung zuweist. Bei Substitution durch CH_3 (vgl. Abb. 5) werden die Verhältnisse bezüglich ω_1 so undurchsichtig, daß eine Zuordnung nicht möglich ist; ω_6 fehlt entweder, oder die Frequenz ist abnorm erniedrigt.

2. Die Kettenfrequenzen $\omega_4, \omega_3, \omega_9$. Erwartung: ω_4, ω_3 stets polarisiert, ω_9 für $X = Y$ depolarisiert, für $X \neq Y$ polarisiert. Starke Frequenzabhängigkeit vom Gewicht m_2 . Befund: Es entspricht nicht der Erwartung, wenn ω_9 in Äthylbromid sowie in Methylenchlorojodid und Methylenbromojodid depolarisiert gemessen wird; allerdings wird bei hinreichend schweren Substituenten ein ρ -Wert nahe an $6/7$ zu erwarten sein, da in diesem Fall die Amplituden von m_2 klein sein werden und ihr Unterschied bei unsymmetrischer Substitution

¹⁾ Vgl. z. B.: K. W. F. KOHLRAUSCH und O. PAULSEN, Mh. Chem. 75 (1939) 268.

wenig Einfluß haben wird; es bewegt sich wesentlich die mittlere Methylengruppe gegen zwei fast ruhende Außenmassen; eine solche Schwingung muß zu fast depolarisierten Linien führen.

Irgendein Zweifel an der Richtigkeit der Zuordnung dürfte hier kaum bestehen, zumal auch die hohe Intensität der Linien dafür

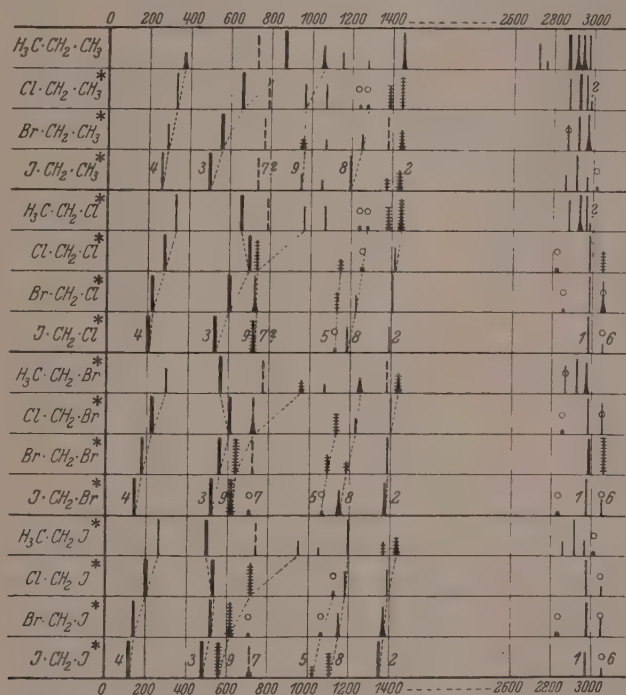


Abb. 5. Der Frequenzverlauf in den vier Reihen $X \cdot CH_2 \cdot CH_3$, $X \cdot CH_2 \cdot Cl$, $X \cdot CH_2 \cdot Br$, $X \cdot CH_2 \cdot J$ mit $X = CH_3$, Cl , Br , J .

spricht, daß an der Kombinationsstreuung die Elektronen der C-Halogenbindung stark beteiligt sind, daß es sich also in der Tat um „Kettenschwingungen“ handelt.

Doch muß auf eine scheinbare Anomalie im Frequenzgang aufmerksam gemacht werden, die in Abb. 5 an den Übergangsstellen $H_3C \cdot H_2C \cdot X \rightarrow Cl \cdot H_2C \cdot X$ zu bemerken ist. Obwohl dabei die eine Masse von 15 auf 36 vergrößert und die Federkraft zweifellos verkleinert wird, nimmt die Frequenz ω_3 nicht ab, sondern zu! Es kann

diese Anomalie kaum auf etwas anderes zurückgeführt werden, als darauf, daß bei diesem Übergang gleichzeitig die nicht einheitliche Masse CH_3 durch die einheitliche Masse Cl ersetzt wird, die nicht mehr mit CH -Schwingungen gekoppelt ist. Wäre also die Methylgruppe eine einheitliche Masse, dann müßte mindestens die Frequenz ω_3 des Äthylderivates — über ω_4 und ω_6 kann man nichts aussagen — höhere Werte aufweisen als ω_3 in $Cl \cdot H_2C \cdot X$. Daraus ergibt sich wiederum (vgl. WAGNER, II), daß die aus den Kettenfrequenzen der Äthylderivate berechneten Kraftkonstanten der Bindung C -Halogen merklich zu klein ausfallen müssen.

3. Die CH_2 -Deformationsfrequenz ω_2 . Erwartung: Stets polarisiert, geringe Frequenzabhängigkeit von m_2 . Linie mit der höchsten Frequenz im Gebiet unter 1600 cm^{-1} , sofern $m_2 > 12$ ist. Befund: Bei den Methylenhalogeniden kann gegen die Zuordnung von ω_2 zu den Frequenzen um 1400 trotz dem Umstand, daß in CH_2Cl_2 für $\omega_2 = 1417$ ein $\varrho \sim 6/7$ gemessen wurde (vgl. die Diskussion in Abschnitt III), wohl kein Einwand erhoben werden. Ob dagegen ω_2 in den Äthylderivaten in der Tat mit der CH_3 -Frequenz 1440 zusammenfällt ist unsicher, wenn auch der Frequenzgang in Abb. 5 dies glaublich erscheinen läßt.

4. Die Knickschwingung ω_8 . Erwartung: Depolarisiert für $X = Y$, polarisiert für $X \neq Y$; etwas stärkere Frequenzabhängigkeit von m_2 , zweithöchste Frequenz nach ω_2 . Befund: Es findet sich (vgl. Abb. 5) eine meist schwache Linie im Gebiet zwischen 1100 und 1300 , die — soweit Messungen vorliegen — stets polarisiert ist, wenn $X \neq Y$, aber depolarisiert auftritt, wenn $X = Y$ ist. Sie ist nächst ω_2 die zweithöchste Frequenz, nähert sich ihr mit abnehmendem m_2 und scheint (vgl. Abb. 4) erst in CH_2F_2 mit ω_2 frequenzgleich zu werden (vgl. die Überkreuzung von ω_2 und ω_8 in Abb. 3). Auch hier dürfte an der Richtigkeit der Zuordnung nicht zu zweifeln sein. Insbesondere da auch die hauptsächlich in den Äthylderivaten beobachtbare Zunahme der Intensität von Cl nach J dafür spricht, daß es sich um eine Bewegung der H -Atome gegen die Substituenten handelt¹⁾, an der die Federkraft (das Elektronenpaar) der CX -Bindung beteiligt ist, und weil man ferner aus dem in der nachfolgenden Mitteilung durchgeführten Symmetrieübergang $H_2CX_2 \rightarrow H CX_3$ ableiten

¹⁾ Vgl. dazu die Diskussion der CH -Deformationsschwingungen in den Alkylhaloiden bei L. KAHOVEC und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 123.

kann, daß ω_8 in H_2CCl_2 größer als 1220, in H_2CBr_2 größer als 1140 sein muß.

5. Die Verdrillungsschwingung ω_5 . Erwartung: Stets depolarisiert, aber zum Unterschied von allen anderen Schwingungen optisch inaktiv; Frequenzwert niedriger als ω_8 und wenig empfindlich gegen die Änderung von m_2 . Befund: In dem in Betracht kommenden Frequenzbereich zwischen etwa 600 und 1100 cm^{-1} wurden überhaupt keine RAMAN-Linien gefunden, die nicht auch als Absorptionsfrequenzen auftreten. Man muß also entweder annehmen, daß die RAMAN-Aktivität von ω_5 für eine Beobachtbarkeit nicht hinreicht, oder daß die Auswahlregel, etwa infolge zwischenmolekularer Wirkungen (vgl. S.R.E. II, S. 117), durchbrochen wird. Gegen erstere Annahme spricht der Umstand, daß ω_5 unbeobachtet geblieben sein soll, obwohl so stark überexponiert wurde, daß (vgl. Tabelle 2b) z. B. in CH_2Br_2 und CH_2J_2 fast alle billigerweise zu erwartenden Ober- und Kombinationstöne beobachtbar waren; ferner spricht gegen sie, daß im Bereich zwischen 1000 und 1200 eine stets depolarisierte RAMAN-Linie gefunden wurde, die wegen $\varrho \sim 6/7$ keinesfalls ein Ober-ton sein kann, aber auch als Kombinationston keine vernünftige Erklärung findet. Ordnet man aber diese Frequenzen einem Grundton zu, dann kommt, wie die Modellrechnung zeigt, nur ω_5 und nicht ω_7 in Frage. In den Äthylderivaten kann jedoch eine dem Frequenzgang entsprechende Linie nicht angegeben werden (vgl. Abb. 5).

6. Die Knickschwingung ω_7 . Erwartung: Stets depolarisiert; unter allen nicht zu Kettenschwingungen gehörigen Frequenzen die tiefste. Befund: Im RAMAN-Spektrum keine gesicherten Anhaltspunkte; im Ultrarotspektrum (soweit Messungen vorliegen) mittelstarke Absorptionsstellen zwischen 700 und 800, die, insofern sie nicht durch Kettenfrequenzen überdeckt werden, keine sinnvolle Erklärung als Ober- oder Kombinationstöne finden. Die betreffenden Linien sind in Abb. 5 längsgestrichelt eingezeichnet. Für Dijod- und Brom Jod-Methan werden Andeutungen dieser Frequenzen auch im Streuspektrum gefunden, doch waren ϱ -Bestimmungen nicht möglich. Bestärkt in dieser Zuordnung wird man durch die Modellrechnung, mit deren Hilfe bei vorgegebenem ω_8 , ω_9 , ω_6 (die Zuordnung ist in diesen Fällen gesichert) sowie bei vorgegebenen Atomentfernungen, Atommassen und Valenzwinkeln (Tetraederwinkel, vgl. weiter unten) ω_7 berechnet werden kann, wobei man die Frequenzwerte zu 700 bis 800 erhält.

Bemerkungen zu obiger Zuordnung. Die von LECOMTE und EMSCHWILLER (loc. cit.) getroffene Zuordnung ist von der oben gegebenen (abgesehen von den Kettenfrequenzen ω_4 , ω_3 , ω_9) stark verschieden; die französischen Autoren setzen (in Klammern die dortige Bezeichnungsweise):

	$\omega_7 (\delta_5)$	$\omega_5 (\delta_2)$	$\omega_8 (\delta_4)$	$\omega_2 (\delta_3)$
H_2CCl_2	1414	899	(1246)	[486]
H_2CBr_2	1387	806	1183	[405]
H_2CJ_2	1345	713	1103	364

Übereinstimmung herrscht bei ω_8 und auch bei der höchsten CH-Deformationsfrequenz, wenn man — vermutlich handelt es sich um eine Verwechslung der Schwingungsformen — die Bezeichnung $\omega_7 (\delta_5)$ durch $\omega_2 (\delta_3)$ ersetzt. Die Zuordnung des Kombinations-tones 364 in CH_2J_2 und zweier hypothetischer anderer tiefer Frequenzen in CH_2Br_2 und CH_2Cl_2 zu Knick- oder Verdrillungsschwingungen erscheint ganz abwegig.

Andererseits ist gegen meine Zuordnung einzuwenden, daß sie selbst bei den Methylenhalogeniden nicht imstande ist, alle beobachteten Frequenzen zu erklären (vgl. die untersten Zeilen der Tabelle 1 b), und daß für ω_5 eine Durchbrechung der Auswahlregel angenommen werden muß.

V. Versuchsweise Berechnung der Molekülkonstanten.

Zum Schlusse soll noch über den Versuch, die Molekülkonstanten der Systeme H_2CCl_2 , H_2CBr_2 , H_2CJ_2 zu ermitteln, berichtet werden. Zunächst ergab sich, daß das einfachste Valenzkraftsystem (nur mit den Kräften f_1 , f_2 , d_1 , d_2 , d_3) unter Annahme geeigneter Werte für die Winkel α und β bereits eine recht gute quantitative Beschreibung der Spektren gestattet, für ω_5 jedoch stets zu kleine Werte liefert. Dieses Versagen könnte nur dann auf Anharmonizität zurückgeführt werden, wenn diese für ω_8 stärker wäre als für ω_5 ; denn dann würde der aus ω_8 bestimmte Wert für d_3 und mit ihm ω_5 zu klein ausfallen. Rechnet man aber die Amplituden für ω_8 und ω_5 , dann ergeben sich diese für ω_5 weit größer, so daß die Anharmonizität sich gerade in der umgekehrten Richtung auswirken muß.

Es würde dann die Konstantenbestimmung mittels eines Modelles mit Kantenkraft f_{12} durchgeführt, wobei für die Modellwinkel jene des Tetraeders vorgegeben wurden. — Da die Kernabstände als

bekannt vorausgesetzt werden konnten, ließen sich mit Hilfe der Gleichungen (1), (4) und (5) (siehe Anhang) die Kräfte f_2 , $f_{1,2}$ und d_3 aus den beobachteten Frequenzen bestimmen. Nach Kenntnis dieser Größen war f_1 ebenfalls aus der Gleichung (2) zu berechnen. Für Methylenchlorid wurde für f_1 derselbe Wert wie im Methylbromid angenommen, weil die Gleichung (2) infolge der in diesem Falle nicht beobachteten Frequenz ω_7 nicht verwendet werden konnte. In den Frequenzgleichungen für die totalsymmetrischen Schwingungen traten dann nur noch zwei Unbekannte auf, nämlich d_1 und d_2 , deren Berechnung aus den vorgegebenen Frequenzwerten sich schwierig gestaltet. Es wurde daher für d_1 der bereits aus den Methylhalogeniden bekannte Wert der für den Winkel zwischen den H -Atomen charakteristischen Kraft verwendet; d_2 wurde dann aus der Gleichung für das Produkt $n_1^2 n_2^2 n_3^2 n_4^2$ bestimmt. Die Berechnung der totalsymmetrischen Frequenzen ergab, daß eine stärkere Abänderung des Näherungswertes für d_1 nur für Methylenjodid nötig war.

Tabelle 3. Kraftkonstanten (in 10^5 Dyn/cm) und Kernabstände (in 10^{-8} cm) in Methylenhalogeniden.

	f_1	f_2	$f_{1,2}$	d_1	d_2	d_3	s_1	s_2
H_2CCl_2	4'86	2'22	0'146	0'420	0'516	0'252	1'10	1'90
H_2CBr_2	4'86	1'86	0'149	0'405	0'392	0'210	1'10	2'00
H_2CJ_2	4'79	1'42	0'166	0'375	0'276	0'178	1'10	2'05

Tabelle 4. Berechnete und beobachtete Frequenzen in Methylenhalogeniden.

	H_2CCl_2			H_2CBr_2			H_2CJ_2		
	ber.	beob.	$\Delta\omega/\omega$	ber.	beob.	$\Delta\omega/\omega$	ber.	beob.	$\Delta\omega/\omega$
ω_4	285	283	+ 0'7	171	174	- 1'8	114	120	- 5'0
ω_3	687	700	- 1'9	586	576	+ 1'6	519	483	+ 5'4
ω_9	735	736	—	639	637	—	566	566	—
ω_7	811	?	?	764	723	+ 5'4	725	713	+ 1'7
ω_5	1149	1148	—	1089	1090	—	1028	1028	—
ω_8	1255	1255	—	1183	1183	—	1103	1103	—
ω_2	1429	1417	+ 0'8	1386	1388	—	1320	1348	- 2'2
ω_1	3003	2985	+ 0'6	3003	2988	+ 0'5	2986	2968	+ 0'6
ω_6	3066	3045	+ 0'7	3064	3061	—	3045	3048	—

In Tabelle 4 sind berechnete und beobachtete Frequenzen einander gegenübergestellt. Tabelle 3 enthält die zur Rechnung verwendeten Molekülkonstanten. Diese Ergebnisse sind jedoch nur als vorläufige anzusehen. Bei Verwendung geeigneter Winkel α und β muß

auch mit dem jetzt verwendeten Modell eine noch bessere Anpassung an die beobachteten Frequenzwerte möglich sein, als dies in Tabelle 4 der Fall ist. Doch hätte diese mühsame Arbeit erst einen Sinn, wenn die Brauchbarkeit des gleichen Modelles auch für die Beschreibung der Systeme $H_3C \cdot X$ und HCX_3 erwiesen ist; und zwar brauchbar nicht nur zur quantitativen Beschreibung der Frequenzverteilung in den Schwingungsspektren, sondern auch brauchbar in der Hinsicht, daß physikalisch vernünftige Beziehungen zwischen Kraftkonstanten ein und derselben Bindung in den verschiedenen Systemen geliefert werden.

Anhang.

Mathematischer Teil: Frequenzgleichungen.

Die Frequenzgleichung der zur Klasse A_2 gehörigen Schwingung lautet:

$$n_5^2 = 2d'_3 \left(\frac{s_1}{s_2} \frac{\sin^2 \alpha}{m_2} + \frac{s_2}{s_1} \frac{\sin^2 \beta}{m_1} \right) + 2f_{1,2} \left(\frac{s_1^2}{s_2^2} \frac{\sin^2 \alpha}{m_2} + \frac{s_2^2}{s_1^2} \frac{\sin^2 \beta}{m_1} \right). \quad (1)$$

Die Frequenzen der Klasse B_1 sind bestimmt durch:

$$\left. \begin{aligned} n_6^2 + n_7^2 = & \frac{f_1}{m_1} \left(1 + \frac{2m_1}{M} \sin^2 \alpha \right) + \frac{2d'_3 s_1}{m_2 s_2} \sin^2 \alpha \left[1 + \frac{s_2^2}{s_1^2} \frac{m_2}{m_1} \cos^2 \beta \right] \\ & + \frac{2m_2}{M} \left(1 + \frac{s_2}{s_1} \cos \alpha \cos \beta \right)^2 + \frac{2f_{1,2}}{m_1} \left[\frac{s_1^2}{s_2^2} \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) \sin^2 \alpha + \frac{1}{s_2^2} p^2 \right]. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

$$\left. \begin{aligned} n_6^2 \cdot n_7^2 = & \frac{1}{m_1 m_2} \left[f_1 2d'_3 \frac{s_1}{s_2} \sin^2 \alpha + f_1 \cdot 2f_{1,2} \frac{s_1^2}{s_2^2} \right. \\ & \left. + 2d'_3 \frac{s_1}{s_2} \sin^2 \alpha \cdot 2f_{1,2} \frac{1}{s_2^2} (s_1 + s_2 \cos \alpha \cos \beta)^2 \right] \\ & \cdot \left\{ 1 + \frac{s_2^2}{s_1^2} \frac{m_2}{m_1} \cos^2 \beta + \frac{2m_2}{M} \left[\frac{p^2}{s_1^2} + \left(1 + \frac{m_1}{m_2} \right) \sin^2 \alpha \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Und schließlich die Frequenzgleichungen der Klasse B_2 :

$$\left. \begin{aligned} n_8^2 + n_9^2 = & \frac{f_2}{m_2} \left(1 + \frac{2m_2}{M} \sin^2 \beta \right) \\ & + \frac{2d'_3 s_2}{m_1 s_1} \sin^2 \beta \left[1 + \frac{s_1^2}{s_2^2} \frac{m_1}{m_2} \cos^2 \alpha + \frac{2m_1}{M} \left(1 + \frac{s_1}{s_2} \cos \alpha \cos \beta \right)^2 \right] \\ & + \frac{2f_{1,2}}{m_2} \left[\frac{s_2^2}{s_1^2} \left(1 + \frac{m_2}{m_1} \right) \sin^2 \beta + \frac{p^2}{s_1^2} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} n_8^2 \cdot n_9^2 = & \frac{1}{m_1 m_2} \left[f_2 2d'_3 \frac{s_2}{s_1} \sin^2 \beta + f_2 2f_{1,2} \frac{s_2^2}{s_1^2} \right. \\ & \left. + 2d'_3 \frac{s_2}{s_1} \sin^2 \beta \cdot 2f_{1,2} \frac{1}{s_1^2} (s_2 + s_1 \cos \alpha \cos \beta)^2 \right] \\ & \cdot \left\{ 1 + \frac{s_1^2}{s_2^2} \frac{m_1}{m_2} \cos^2 \alpha + \frac{2m_1}{M} \left[\frac{p^2}{s_2^2} + \left(1 + \frac{m_2}{m_1} \right) \sin^2 \beta \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Als Abkürzung wurde eingeführt $p = s_1 \cdot \cos \alpha + s_2 \cos \beta$ und $2d'_3 = \frac{2d_3}{\sin^2 \gamma}$.

Die Angabe der vier Frequenzgleichungen der totalsymmetrischen Schwingungen $n_1^2, n_2^2, n_3^2, n_4^2$ würde hier zuviel Raum einnehmen, es wird daher nur die Determinante $|a_{iK} - \vartheta_{iK} n_i^2| = 0$, $\vartheta_{iK} = 1$ für $i = K$, $\vartheta_{iK} = 0$ für $i \neq K$ angegeben, aus der sie gewonnen wurden. Die einzelnen Glieder der Determinante lauten:

$$\begin{aligned}
 a_{11} &= \frac{1}{m_1} \left(f_1 \sin^2 \alpha + 2 d_1 \cos^2 \alpha + 2 d'_3 \frac{s_2}{s_1} \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \cos^2 \beta + 2 f'_{1,2} s_1^2 \sin^2 \alpha \right), \\
 a_{12} &= \frac{1}{m_1} \left[A \left(1 + \frac{2 m_1}{M} \right) + C 2 d'_3 \sin \alpha \cos \alpha \cos \beta - 2 f'_{1,2} s_1 p \sin \alpha \right], \\
 a_{13} &= \frac{1}{m_1} (2 d'_3 \sin \alpha \cos^2 \alpha \sin \beta \cos^2 \beta + 2 f'_{1,2} s_1 s_2 \sin \alpha \sin \beta), \\
 a_{14} &= \frac{1}{m_1} \left(A \frac{2 m_2}{M} + D 2 d'_3 \sin \alpha \cos \alpha \cos \beta + 2 f'_{1,2} s_1 p \sin \alpha \right), \\
 a_{21} &= \frac{1}{m_1} \left(A + 2 d'_3 \frac{s_2}{s_1} \sin^3 \alpha \cos \alpha \cos^2 \beta - 2 f'_{1,2} s_1 p \sin \alpha \right), \\
 a_{22} &= \frac{1}{m_1} \left[f_1 \left(1 + \frac{2 m_1}{M} \right) \cos^2 \alpha + 2 d_1 \left(1 + \frac{2 m_1}{M} \right) \sin^2 \alpha + C 2 d'_3 \sin^2 \alpha \cos \beta \right. \\
 &\quad \left. + 2 f'_{1,2} p^2 \right], \\
 a_{23} &= \frac{1}{m_1} (2 d'_3 \sin^2 \alpha \cos \alpha \sin \beta \cos^2 \beta - 2 f'_{1,2} s_2 p \sin \beta), \\
 a_{24} &= \frac{1}{m_1} \left(f_1 \frac{2 m_2}{M} \cos^2 \alpha + 2 d_1 \frac{2 m_2}{M} \sin^2 \alpha + D 2 d'_3 \sin^2 \alpha \cos \beta - 2 f'_{1,2} p^2 \right), \\
 a_{31} &= \frac{1}{m_2} (2 d'_3 \sin \alpha \cos^2 \alpha \sin \beta \cos^2 \beta + 2 f'_{1,2} s_1 s_2 \sin \alpha \sin \beta), \\
 a_{32} &= \frac{1}{m_2} \left(B \frac{2 m_1}{M} + C 2 d'_3 \frac{s_1}{s_2} \cos \alpha \sin \beta \cos \beta - 2 f'_{1,2} s_2 p \sin \beta \right), \\
 a_{33} &= \frac{1}{m_2} \left(f_2 \sin^2 \beta + 2 d_2 \cos^2 \beta + 2 d'_3 \frac{s_1}{s_2} \cos^2 \alpha \sin^2 \beta \cos^2 \beta + 2 f'_{1,2} s_2^2 \sin^2 \beta \right), \\
 a_{34} &= \frac{1}{m_2} \left[B \left(1 + \frac{2 m_2}{M} \right) + D 2 d'_3 \frac{s_1}{s_2} \cos \alpha \sin \beta \cos \beta + 2 f'_{1,2} s_2 p \sin \beta \right], \\
 a_{41} &= \frac{1}{m_2} (-2 d'_3 \sin \alpha \cos^2 \alpha \sin^2 \beta \cos \beta + 2 f'_{1,2} s_1 p \sin \alpha); \\
 a_{42} &= \frac{1}{m_2} \left(f_2 \frac{2 m_1}{M} \cos^2 \beta + 2 d_2 \frac{2 m_1}{M} \sin^2 \beta - C 2 d'_3 \frac{s_1}{s_2} \cos \alpha \sin^2 \beta - 2 f'_{1,2} p^2 \right), \\
 a_{43} &= \frac{1}{m_2} \left(B - 2 d'_3 \frac{s_1}{s_2} \cos^2 \alpha \sin^3 \beta \cos \beta + 2 f'_{1,2} s_2 p \sin \beta \right), \\
 a_{44} &= \frac{1}{m_2} \left[f_2 \left(1 + \frac{2 m_2}{M} \right) \cos^2 \beta + 2 d_2 \left(1 + \frac{2 m_2}{M} \right) \sin^2 \beta - D 2 d'_3 \frac{s_1}{s_2} \cos \alpha \sin^2 \beta \right. \\
 &\quad \left. + 2 f'_{1,2} p^2 \right].
 \end{aligned}$$

Dabei wurden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$\begin{aligned}
 2 f'_{1,2} &= \frac{2 f'_{1,2}}{s_3^2}, \quad (-f_1 + 2 d_1) \sin \alpha \cos \alpha = A, \quad (f_2 - 2 d_2) \sin \beta \cos \beta = B, \\
 \frac{s_2}{s_1} \left(1 + \frac{2 m_1}{M} \right) \sin^2 \alpha \cos \beta - \frac{2 m_1}{M} \cos \alpha \sin^2 \beta &= C; \\
 \frac{s_2}{s_1} \frac{2 m_2}{M} \sin^2 \alpha \cos \beta - \left(1 + \frac{2 m_2}{M} \right) \cos \alpha \sin^2 \beta &= D.
 \end{aligned}$$

Experimenteller Teil: Ergebnisse der Polarisationsmessungen.

In den nachstehenden Tabellen bedeuten: $\Delta\nu$ RAMAN-Frequenz, I_s geschätzte Intensität, I gemessene Intensität und ρ Depolarisationsgrad. Angaben, die infolge ungünstiger Verhältnisse weniger verlässlich sind, sind eingeklammert, und zwar in runde Klammern, wenn zu geringe oder zu große Intensität oder ein Kernfehler vorlag, in eckige Klammern, wenn die Streulinie mit einer Quecksilberlinie bzw. mit einer von $Hg g$ oder $Hg f$ erregten Linie zusammenfiel oder durch eine sehr nahe gelegene stärkere Linie beeinflusst wurde. Für die Frequenzen, deren Intensität zu klein war um photometrisch erfasst zu werden, wurde der Depolarisationsgrad manchmal subjektiv geschätzt. Diese Angaben sind mit * versehen, wenn die Schätzung nicht nach dem Photometerstreifen, sondern direkt nach der Platte erfolgte: die Stufen P , p , dp entsprechen ungefähr ρ -Werten kleiner als 0.20, 0.20 bis 0.70 und größer als 0.70. Am Fuße der Tabelle sind noch die Expositionszeiten der einzelnen Aufnahmen sowie die Stärke des Untergrundes angegeben.

Methylenchlorid.

	$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 421		Pl. 424	
			ρ	I	ρ	I	ρ	I
1	$e - 283$	9	0.43	121	0.41	122	0.44	119
2	$e - 700$	12	0.09	191	0.08	188	0.09	193
3	$e - 735$	4	[0.79]	[38]	[0.81]	[39]	[0.77]	[37]
4	$e - 1149$	1	(0.89)	(9)	(0.89)	(9)	(0.89)	(9)
5	$e - 1418$	3	0.88	18	0.88	18	0.87	18
6	$e - 2986$	2	0.27	59	0.31	61	0.23	56
7	$e - 3045$	00	dp^*	—	—	—	—	—

Pl. 421 $t=50$; Pl. 424 $t=60$; Ugd s. bis m.

Methylenbromid.

	$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte					
					Pl. 427		Pl. 428		Pl. 429	
			ρ	I	ρ	I	ρ	I	ρ	I
1	$e - 174$	15	0.35	290	(p)	(300)	0.32	300	0.38	185
2	$e - 407$	0	p^*	—	—	—	—	—	—	—
3	$e - 577$	20	0.11	380	(P)	(300)	0.12	290	0.10	241
4	$e - 639$	8	[0.84]	[91]	[0.78]	[117]	[0.82]	[85]	[0.86]	[57]
5	$e - 1089$	2	(0.92)	(8)	(0.92)	(9)	(0.91)	(8)	—	—
6	$e - 1183$	1	(0.82)	(4)	(0.82)	(5)	—	—	—	—
7	$e - 1273$	2	(0.57)	(7)	(0.58)	(8)	(0.56)	(7)	—	—
8	$e - 1387$	8	0.53	29	0.53	33	0.54	27	0.52	17
9	$e - 2988$	6	P	59	0.16	72	P	—	P	—
10	$e - 3061$	0	[(dp)]	[(4)]	[(0.82)]	[(5)]	—	—	—	—

Pl. 427 $t=52$; Pl. 428 $t=48$; Pl. 429 $t=24$; Ugd m.

Methylenjodid.

	$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte					
					Pl. 426		Pl. 430		Pl. 436	
			q	I	q	I	q	I	q	I
1	$e - 121$	15	0·42	320	—	—	0·42	95	—	—
2	$e - 363$	2	p^*	—	—	—	—	—	—	—
3	$e - 483$	17	0·19	599	(p)	(400)	0·20	180	0·18	398
4	$e - 566$	11	0·80	162	0·79	162	0·81	48	0·78	110
5	$e - 963$	$1\frac{1}{2}$	(p)	(4)	(p)	(3)	—	—	(p)	(3)
6	$e - 1028$	$1\frac{1}{2}$	(dp)	(8)	(0·85)	(8)	—	—	(1·00)	(5)
7	$e - 1103$	3	[dp]*	—	—	—	—	—	—	—
8	$e - 1129$	4	0·45	34	0·42	30	(0·64)	(12)	0·48	21
9	$e - 1349$	6	0·34	49	0·32	44	0·38	14	0·31	39
10	$e - 1429$	1	(0·37)	(10)	(0·32)	(7)	(0·39)	(4)	(0·40)	(6)
11	$e - 2968$	3	0·15	100	0·07	81	0·22	36	(0·15)	64

Pl. 426 $t=76$; Pl. 430 $t=24$; Pl. 436 $t=47\cdot5$; Ugd m.

Methylenchlorobromid.

	$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 445		Pl. 446	
			q	I	q	I	q	I
1	$e - 226$	12	0·40	130	0·42	117	0·37	155
2	$e - 603$	12b	0·14	186	0·15	170	0·13	217
3	$e - 726$	5b	0·58	25	0·63	25	0·52	27
4	$e - 1130$	2	(0·87)	(6)	(0·80)	(6)	(0·93)	(5)
5	$e - 1224$	2	(0·12)	(6)	(P)	(6)	(0·12)	(5)
6	$e - 1403$	2	0·65	14	0·63	14	0·67	14
7	$e - 2986$	5	0·20	34	0·20	39	(P)	(31)
8	$e - 3054$	4b	[0·58]	[15]	[0·61]	[14]	[0·55]	[16]

Pl. 445 $t=57$; Pl. 446 $t=81$; Ugd m.

Methylenchlorojodid.

	$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 431		Pl. 432	
			q	I	q	I	q	I
1	$e - 194$	10	0·30	300	0·31	331	0·29	268
2	$e - 378$	00	p^*	—	—	—	—	—
3	$e - 527$	12b	0·24	318	0·26	326	0·21	309
4	$e - 718$	4b	0·84	24	0·88	27	0·80	20
5	$e - 1126$	00	dp^*	—	—	—	—	—
6	$e - 1183$	3	0·29	15	0·24	16	0·33	14
7	$e - 1392$	3	0·56	15	0·54	18	0·58	12
8	$e - 2979$	5	0·19	26	0·19	27	(P)	(25)

Pl. 431 $t=61$; Pl. 432 $t=62$; Ugd s. bis m.

Methylenbromojodid.

	$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 441		Pl. 442	
			q	I	q	I	q	I
1	$e - 144$	11	$[p]^*$	—	—	—	—	—
2	$e - 373$	$1\frac{1}{2}$	(0'55)	(4)	(0'64)	(4)	(0'45)	(4)
3	$e - 517$	14b	0'15	357	0'14	382	0'16	301
4	$e - 616$	6b	0'84	54	0'84	54	0'84	49
5	$e - 1065$	0	(dp)	(5)	(dp)	(5)	(dp)	(4)
6	$e - 1150$	3b	(0'49)	(10)	(0'49)	(11)	(0'48)	(8)
7	$e - 1221$	2b	(p)	(7)	(p)	(6)	(p)	(6)
8	$e - 1374$	4	0'56	14	0'52	15	0'59	12
9	$e - 2978$	6	0'71	35	0'71	38	(0'55)	(29)

Pl. 441 $t=42$; Pl. 442 $t=52$; Ugd s.

Äthylchlorid.

	$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 456		Pl. 457	
			q	I	q	I	q	I
1	$e - 335$	5	0'40	41	0'42	41	0'37	32
2	$e - 656$	10	0'15	208	0'14	213	0'15	158
3	$e - 968$	3	0'73	20	0'77	18	0'69	17
4	$e - 1071$	3	0'20	29	0'23	29	0'17	23
5	$e - 1385$	3b	dp^*	—	—	—	—	—
6	$e - 1447$	4	0'78	36	0'70	39	0'85	26
7	$e - 2877$	3	[0'16]	[24]	[0'20]	[21]	[0'12]	[20]
8	$e - 2932$	4	0'12	60	0'14	56	0'10	49
9	$e - 2968$	5	0'37	74	0'33	67	0'41	65

Pl. 456 $t=48$; Pl. 457 $t=51$; Ugd st.

Äthylbromid.

	$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 443		Pl. 444	
			q	I	q	I	q	I
1	$e - 292$	3	0'37	44	0'38	44	0'34	59
2	$e - 560$	10	0'19	194	0'20	186	0'17	283
3	$e - 960$	1b	0'88	12	0'92	12	0'80	16
4	$e - 1069$	1	0'29	8	0'32	9	0'24	10
5	$e - 1248$	2b	0'45	13	0'46	14	0'42	17
6	$e - 1442$	2b	0'91	16	0'87	16	(1'00)	(20)
7	$e - 2924$	2	0'18	39	(0'04)	(38)	0'18	56
8	$e - 2971$	2b	0'42	47	0'40	47	0'42	60

Pl. 443 $t=36$; Pl. 444 $t=48$; Ugd m.

Äthyljodid.

	$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
					Pl. 439		Pl. 440	
			Q	I	Q	I	Q	I
1	$e - 262$	6	0·28	147	0·27	147	0·29	120
2	$e - 500$	14	(0·22)	(650)	(0·24)	(595)	(0·19)	(575)
3	$e - 951$	2	0·64	23	0·62	23	0·65	19
4	$e - 1049$	1	0·57	9	0·62	9	0·51	7
5	$e - 1197$	6	0·21	67	0·20	70	0·22	51
6	$e - 1372$	1	0·93	10	0·90	10	0·95	8
7	$e - 1436$	2 d	0·88	20	0·87	19	0·89	16
8	$e - 2859$	$\frac{1}{2}$	[0·34]	[25]	[0·41]	[29]	[0·27]	[16]
9	$e - 2914$	2	0·33	69	0·34	68	0·31	56
10	$e - 2965$	2	0·48	75	0·45	75	0·51	60

Pl. 439 $t=30$; Pl. 440 $t=30$; Ugd s. bis m.

Wahrscheinlichste RAMAN-Spektren.

Methylenchlorid: $\Delta\nu=283$ (9) ($+k_1, k_5, i_5, +e_5, g_2, f_1, e_9$); 700 (12) ($k_5, i_4, +e_4, g_7, f_9, e_{11}$); 736 (4) ($k_5, i_2, +e_1, e_{11}$); 898 (00) (e_6); 1148 (1) (k_4, i_1, f_1, e_9); 1255 (00) (e_3); 1417 (k_5, f_1, e_{11}); 1464 (00) (e_2); 2822 (00) (k_4); 2985 (8) ($q_5, p_5, o_5, k_5, e_{10}$); 3045 (3) (k_4, i_7).

Methylenbromid: $\Delta\nu=174$ (15) ($+k_3, k_5, +g_4, +e_5, e_7$); 342 (00) (e_2); 407 (0) (e_2); 576 (20) ($k_4, i_3, +e_6, g_6, f_6, e_7$); 637 (8) ($k_3, i_2, +e_6, e_7$); 749 (0) (e_4); 807 ($\frac{1}{2}$) (e_4); 1090 (2) (k_2, f_1, e_6); 1183 (1) (e_2); 1272 (2) (k_2, e_5); 1388 (8) (k_5, f_1, e_6); 2988 (10) (q_4, p_3, o_2, k_4, e_6); 3061 (5) (k_3, i_2, e_2).

Methylenjodid: $\Delta\nu=120$ (15) ($+f_4, +e_6, e_7$); 235 ($\frac{1}{2}$) (e_5); 362 (2) ($+e_1, e_5$); 483 (17) ($+g_1, +f_1, +e_4, g_6, f_6, e_7$); 566 (11) (f_1, e_7); 598 ($\frac{1}{2}$) (e_2); 713 (0) (e_5); 781 (0) (e_2); 963 ($\frac{1}{2}$) (e_5); 1028 ($\frac{1}{2}$) (e_6); 1103 (3) (e_7); 1129 (4) (e_7); 1348 (6) (g_1, f_4, e_7); 1429 (1) (e_7); 2968 (3) (e_7); 3048 (1) (e_1).

Die Indices an den Quecksilberlinien geben an, auf wieviel Aufnahmen die RAMAN-Frequenz von dieser Quecksilberlinie erregt in den Streuspektren auftrat.

Literatur zu Methylenchlorid: BHAGAVANTAM und VENKATESWARAN, DADIEU und KOHLRAUSCH, TRUMPY, KOHLRAUSCH und YPSILANTI, CABANNES und ROUSSET; Methylenbromid: DADIEU und KOHLRAUSCH, TRUMPY, KOHLRAUSCH und YPSILANTI, CABANNES und ROUSSET; Methylenjodid: DADIEU und KOHLRAUSCH, KOHLRAUSCH und YPSILANTI, BACHER und WAGNER.

Sämtliche Autoren wurden bereits im Text zitiert.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 108: Der spektrale Übergang $XY_4 \rightarrow XZ_4$; Berichtigung.

Von

K. W. F. Kohlrausch und J. Wagner.

(199. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 24. 8. 39.)

Es wird in Berichtigung früherer Ausführungen der spektrale Übergang innerhalb einer Reihe von ineinander stetig überführbaren Molekülformen (z. B. $CH_4 \rightarrow XCH_3 \rightarrow X_2CH_2 \rightarrow X_3CH \rightarrow X_4C$) nach neuen Gesichtspunkten untersucht und an den Beispielen $CH_4 \rightarrow CCl_4$ und $CH_4 \rightarrow CBr_4$ besprochen.

Der Zusammenhang zwischen den Linien der Schwingungsspektren von substituierten Methanen, insbesondere der Reihe $CX_4 \rightarrow YCX_3 \rightarrow Y_2CX_2 \rightarrow Y_3CX \rightarrow Y_4C$ wurde von uns hauptsächlich in zwei Veröffentlichungen behandelt: Das eine Mal (K. W. F. KOHLRAUSCH)¹⁾ im Jahre 1935, das zweite Mal (J. WAGNER)²⁾ im Jahre 1938; beide Male sind uns Fehler unterlaufen, und wir halten eine Berichtigung um so mehr für nötig, als manche dieser Fehler in die Literatur übernommen wurden³⁾.

In der erstgenannten Arbeit wurde postuliert, daß bei einem solchen Übergang der Charakter von Valenz- und Deformationsschwingungen gewahrt bleibe: dies ist unrichtig, denn die Durchrechnung nun schon einer Anzahl⁴⁾ von Modellen hat gezeigt, daß bei allmählicher Änderung der Massen eines Modelles Valenzschwingungen unter Erhaltung der Symmetrieeigenschaften sehr wohl in Deformationsschwingungen übergehen können, und umgekehrt. Da dies der Fall ist, kann man auch — selbst wenn X_3CY_2 auf direktem Wege, d. h. durch gleichzeitige Variation beider Massen X bzw. Y , nach CY_4 bzw. CX_4 übergeführt wird — ohne Rechnung nicht voraussagen, welche Schwingungsformen bestimmter Symmetrieklassen es sind, die miteinander entarten. Man weiß nur, zu welchen Symmetrie-

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 340. ²⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 36. ³⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, SMEKAL-RAMAN-Effekt, Ergänzungsband. Springer 1938. S. 150. ⁴⁾ Vgl. unter anderen O. BURKARD, Proc. Indian Acad. 8 (1938) 365.

klassen die entarteten Schwingungen gehören. Und auch dieses Wissen versagt, wenn dieser Übergang unter Zwischenschaltung von Molekülformen anderer Symmetrie — etwa C_{3v} oder C_s — durchgeführt wird.

In der zweitgenannten Arbeit wurde beim Übergang



der wesentliche Umstand übersehen, daß er, obwohl beide Moleküle die Symmetrie C_{3v} aufweisen, direkt gar nicht durchführbar ist, weil die C_3 -Achse sich dabei räumlich verlagert.

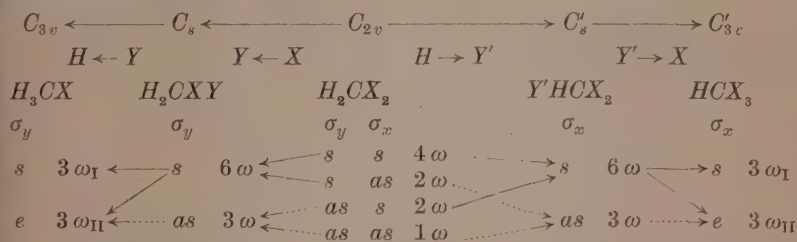
Wir präzisieren noch einmal die Fragestellung: Gegeben seien die experimentell gefundenen Spektren z. B. von CH_4 , $X \cdot CH_3$, X_2CH_2 , $X_3C \cdot H$, X_4C . Gefragt wird nach dem genetischen Zusammenhang zwischen den Frequenzen der einzelnen Spektren: gefragt wird also für jede einzelne Grundschiwingung im H_2CX_2 -Spektrum, von welcher Grundschiwingung des CH_4 -Spektrums sie abstammt und in welche des CX_4 -Spektrums sie übergeht, wenn CH_4 durch stetige Variation der Massen und Federkräfte zuerst nach $X \cdot CH_3$, dann nach X_2CH_2 usw. bis nach CX_4 übergeführt wird. Rechnerisch verfolgen läßt sich dies nicht, da bei diesem stetigen Übergang Systeme mit der niederen Symmetrie C_s passiert werden, bei denen Frequenzgleichungen vom sechsten Grad numerisch auszuwerten wären. Führer bei der Beantwortung der Frage ist: a) die Kenntnis der Symmetrieeigenschaften der Schwingungen an jeder Stelle des Überganges; b) die Forderung, daß bei Vergrößerung der schwingenden Massen bzw. bei gleichzeitiger Verkleinerung der Federkräfte in solchen Systemen die Frequenzen im allgemeinen nur konstant bleiben oder abnehmen können; c) die Forderung, daß Schwingungen gleicher Symmetrie nicht miteinander entarten, die zugehörigen Frequenzkurven sich daher nicht überkreuzen.

Was den ersten Punkt, die Kenntnis der Symmetrieeigenschaften, anbelangt, so ist es der stetige Übergang an der Stelle

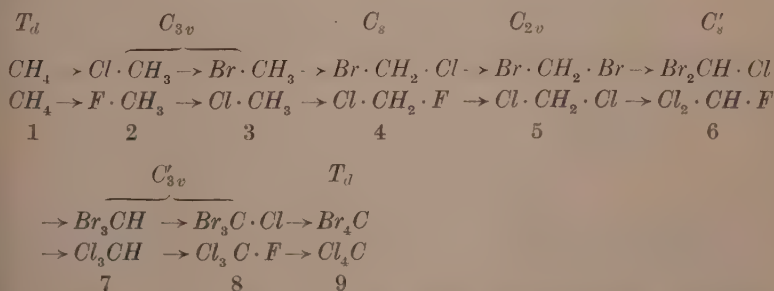


der bisher fehlerhaft durchgeführt wurde und etwas näherer Betrachtung bedarf. Das System H_2CX_2 besitzt zwei zueinander senkrechte Symmetrieebenen; wir wählen die Verhältnisse (vgl. Abb. 1 der vorangehenden Arbeit) so, daß die H -Atome auf die Ebene σ_v , die X -Atome auf σ_v' zu liegen kommen. Verkleinert man nun, um zum System $H_3C \cdot X$ zu gelangen, die Masse eines X -Atoms allmählich bis $m=1$, dann haben alle zwischen H_2CX_2 und $H_3C \cdot X$ gelegenen Zwischen-

systeme nur mehr die Symmetrie C_s mit der Symmetrieebene σ_y . Dagegen haben die auf dem Wege von H_2CX_2 nach $H CX_3$ gelegenen Zwischensysteme (allmähliche Vergrößerung der Masse eines H -Atoms in H_2CX_2) die Symmetrie C_s mit der Symmetrieebene σ_x . Der Symmetrieübergang wird also durch folgendes Schema dargestellt:



Man sieht aus diesem Schema, daß zwar bestimmte Symmetrieforderungen bestehen, daß sie aber keineswegs hinreichen, den Übergang von C_{3v} nach C'_{3v} eindeutig festzulegen; z. B. braucht eine im System C_{3v} totalsymmetrische Schwingung weder in C_{2v} , noch in C'_{3v} totalsymmetrisch zu bleiben. Was wirklich eintritt, hängt noch von den dynamischen Verhältnissen der betrachteten Beispiele ab, und der Übergang wäre recht unbestimmt, wenn nicht zu den Symmetrieforderungen noch die oben unter b) und c) angeführten allgemeinen Leitsätze für das dynamische Verhalten solcher ineinander stetig überführbarer Systeme hinzutreten würden. Mit ihrer Hilfe ist in den Abb. 1 und 2 der spektrale Übergang durchgeführt für die beiden Reihen:



Zu den Abb. 1 und 2 ist zu bemerken: Für Spektren, deren Substanzformel mit einem Stern versehen ist, liegen Polarisationsmessungen vor; depolarisierte Linien sind quergestrichelt. Die den genetischen Zusammenhang herstellenden Verbindungslinien sind voll

ausgezogen bzw. punktiert, wenn die zugehörige Schwingung auf diesem Übergang zu polarisierten bzw. depolarisierten Linien führt. Für die Methylderivate Nr. 5 ist durch Beisetzung von Ziffern die in der vorangehenden Arbeit durchgeführte Zuordnung der Linien zu den einzelnen Symmetrieklassen angegeben: $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4 \dots s(\sigma_y)$,

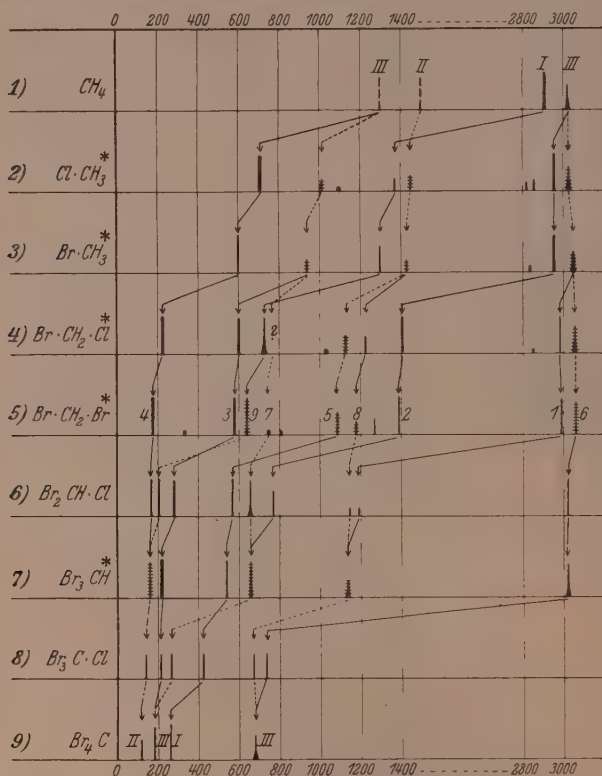


Abb. 1. Der spektrale Übergang $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CBr}_4$.

$s(\sigma_x)$; $\omega_3 \dots as(\sigma_y)$, $as(\sigma_x)$; $\omega_6, \omega_7 \dots as(\sigma_y)$, $s(\sigma_x)$; $\omega_8, \omega_9 \dots s(\sigma_y)$, $as(\sigma_x)$. Die Richtigkeit der Zuordnung ist Voraussetzung für die Richtigkeit der angegebenen Übergänge. Für Methylfluorid, Nr. 2 in Abb. 2, liegen nur Ultrarotbeobachtungen am Gaszustand vor, das Spektrum ist also nicht ganz vergleichbar; überdies scheint zufällige Entartung zwischen einer einfachen und einer zweifachen Frequenz an der Stelle 1470 einzutreten, und auch im Gebiet der CH -Valenzfrequenzen

verhält sich das Spektrum abnormal. (Vgl. auch das zu H_2CF_2 in der vorangehenden Mitteilung Gesagte.) In den Spektren von Nr. 4, 5, 6 der gleichen Abbildung fehlen einige Frequenzen (Fragezeichen).

Die Angaben für das Molekül Cl_2CHF (Nr. 6 in Abb. 2) stammen von BRADLEY¹⁾, die für Br_3CCl (Nr. 8 in Abb. 1) von LECOMTE, VOLK-

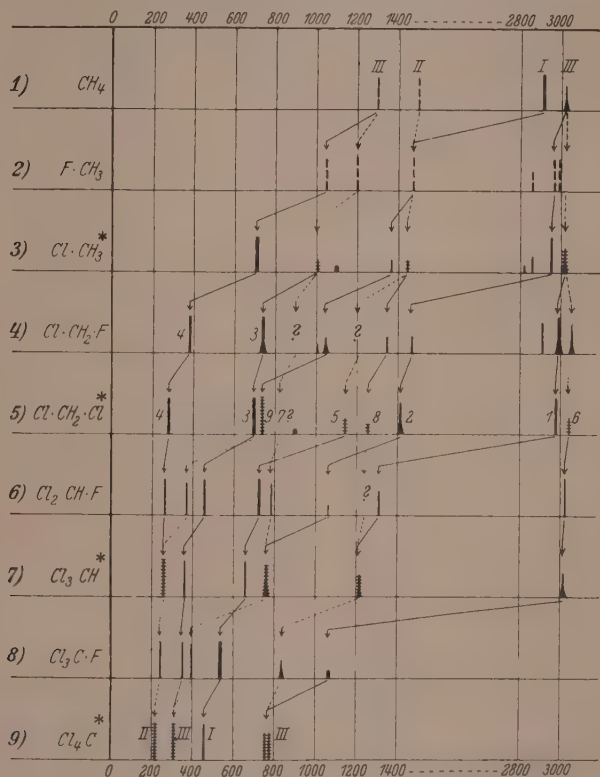


Abb. 2. Der spektrale Übergang $CH_4 \rightarrow CCl_4$.

RINGER und TSCHAKIRIAN²⁾, die für Br_2CHCl , $ClCH_2F$, Cl_3CF (Nr. 6 in Abb. 1 und Nr. 4 und 8 in Abb. 2) von GLOCKLER³⁾. In allen diesen Fällen, für die Polarisationsmessungen fehlen, könnte die getroffene

¹⁾ C. A. BRADLEY, *Physic. Rev.* **40** (1932) 908. ²⁾ J. LECOMTE, H. VOLK-RINGER und A. TSCHAKIRIAN, *C. R. Acad. Sci. Paris* **204** (1937) 1927. *J. Physique Radium* **9** (1938) 105. ³⁾ G. GLOCKLER und Mitarbeiter: *J. chem. Physics* **7** (1939) 278 u. 553; *Physic. Rev.* **55** (1939) 1272.

Zuordnung zunächst willkürlich erscheinen. Diese Willkür wird jedoch einmal dadurch eingeengt, daß die weniger gut bekannten Spektren zwischen gut bekannte eingeschaltet sind und den spektralen Übergang zwischen diesen ermöglichen müssen. Wenn dabei noch Zweifel übrigbleiben — z. B. ob in den Spektren Nr. 8 die jeweils höchsten Frequenzen zu zweifachen (depolarisierten Linien) oder einfachen (polarisierten Linien) Schwingungen gehören —, kann man sich eine Entscheidung durch Heranziehung anderer spektraler Übergänge verschaffen, so wie dies beispielhaft für $FCCl_3$ in Abb. 3 gezeigt wird.

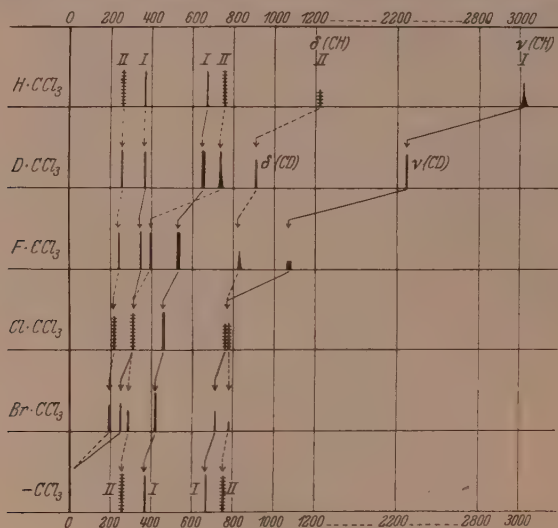


Abb. 31). Der spektrale Übergang $HCcl_3 \rightarrow XCcl_3 \rightarrow CCl_3$ -Radikal.

In Abb. 3 ist der spektrale Übergang für Moleküle der Form $XCcl_3$ angegeben, und zwar mit $X = H, D, F, Cl$ (Tetraeder T_d), Br und endlich mit $m_\infty = \infty$ und $f(CX) = 0$, welch letzterer Fall zum Radikal CCl_3 gehört; dessen Spektrum muß ja im wesentlichen gleich dem Spektrum des $HCcl_3$ -Moleküls sein, vermindert um die CH -Frequenzen²⁾. Man

1) Berichtigung zu Abb. 3: Die von links aus gerechnet zweite Übergangslinie zwischen den beiden obersten Spektren gehört voll ausgezogen statt punktiert.

2) Genau genommen sind alle zur Kette CCl_3 gehörigen Linien im Radikal ein klein wenig höherfrequent zu erwarten, als im Molekül $HCcl_3$; und zwar deshalb, weil das Radikalspektrum identisch sein muß mit jenem Spektrum, das man erhält, wenn man von $HCcl_3$ ausgehend die Masse des X -Atoms gegen Null abnehmen

übersieht, daß nur die eingezeichneten Verbindungslinien so beschaffen sind, daß sie einerseits stets einem abnehmenden Gang der Frequenzen entsprechen und andererseits nirgends zu Überkreuzungen gleichrassiger Schwingungen führen. Dabei ist noch zu beachten, daß beim Übergang $BrCCl_3 \rightarrow CCl_3$ eine einfache und eine zweifache Schwingung gegen Null gehen müssen, da ja das Radikalspektrum um eben diese Schwingungen vermindert sein muß. Aus allem folgt, daß bei $FCCl_3$ und $BrCCl_3$ folgende Polarisationsverhältnisse vorliegen müssen:

$FCCl_3$: 244 (II, dp); 350 (I, p); 398 (II, dp); 535 (I, p); 833 (II, dp); 1067 (I, p).

$BrCCl_3$: 187 (II, dp); 243 (I, p); 289 (II, dp); 418 (I, p); 715 (I, p); 774 (II, dp).

Eine analoge Behandlung der (viel weniger vollständigen) Reihe der $X \cdot CBr_3$ -Derivate zeigt, daß in bezug auf die Polarisationsverhältnisse die Reihenfolge der Linien in $ClCBr_3$ mit großer Wahrscheinlichkeit dieselbe ist, wie in $FCCl_3$.

Diese Überlegungen führen in bezug auf $ClCBr_3$ zur gleichen, in bezug auf $BrCCl_3$ zu einer etwas anderen Zuordnung, als sie von LECOMTE und Mitarbeitern (loc. cit.) getroffen wurde. Der von ihnen behandelte Übergang $CCl_4 \rightarrow CBr_4$ muß vielmehr folgendermaßen aussehen:

CCl_4		217			313	459			791
$BrCCl_3$		187	243		289	418	710		765
Br_2CCl_2	141	164	230	252	318	370	672	720	759
Br_3CCl	139		210		266	326	672		734
Br_4C	123		183			265	667		

Dabei kann man mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit aussagen, daß der in ein Kästchen gesetzte Frequenzwert 318 in Br_2CCl_2 zu hoch ist (die genetisch zusammengehörigen Frequenzen dürfen von oben nach unten nicht zunehmen) und zwischen 266 und 289, also etwa

läßt; bei diesem Übergang können die Frequenzen der Kette noch etwas zunehmen, während die CX -Frequenzen nach ∞ gehen.

bei 278 liegen muß; vielleicht ist einer jener fast unvermeidlichen Rechenfehler unterlaufen.

Abb. 2 ermöglicht es z. B. auch, eine verhältnismäßig wenig Spielraum lassende Erwartung über das Spektrum von $J \cdot CCl_3$ auszusprechen: Es muß Linien innerhalb der folgenden Grenzwerte aufweisen:

Depolarisierte Linien	Polarisierte Linien
$\omega_1 < 190$	$\omega_1 < \omega_4 < 250$
$260 < \omega_2 < 290$	$370 < \omega_5 < 420$
$760 < \omega_3 < 780$	$670 < \omega_6 < 710$

Man sieht, wie diese — wir nennen sie — „Methode der stetig variierten Substituenten“¹⁾ zu Voraussagen über Linienlage und Polarisationszustand führt, die für manche Fälle, die der direkten Messung nur schwer zugänglich sind, von Wert sein können.

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. 25 (1937) 635.

Über die Primärreaktion der thermischen Polymerisation des Styrols.

(Eine Bemerkung zu der Arbeit

von G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN:

Die thermische Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln.)

Von

J. W. Breitenbach.

(Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.)

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 19. 9. 39.)

Es wird gezeigt, daß aus den Messungen von G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN keine Schlüsse auf den Mechanismus der Primärreaktion gezogen werden können. Damit werden auch die numerischen Angaben über die aktivierende Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel hinfällig.

In einer früheren Arbeit ¹⁾ habe ich ausführlich die Widersprüche in den von G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN ²⁾ aus ihren Messungen an reinem Styrol gezogenen kinetischen Schlüssen aufgezeigt, wobei ich besonders darauf hingewiesen habe, daß Messungen an reinem Styrol und an konzentrierten Lösungen einer einfachen Auswertung nicht zugänglich sind.

In einer neuen Arbeit untersuchen nun G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN ³⁾ die Polymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln. Es wird Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und mittlerer Polymerisationsgrad gemessen und daraus die Geschwindigkeit des Primäraktes (v_A) bestimmt. Für die Konzentrationsabhängigkeit dieser Geschwindigkeit wird in Anlehnung an eine von H. SUSS, K. PILCH und H. RUDORFER ⁴⁾ gegebene Beziehung der Ausdruck

$$v_A = k_1 c_{St}^2 + k_2 c_{St} c_L$$

¹⁾ J. W. BREITENBACH, Mh. Chem. 71 (1938) 275. ²⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 187. ³⁾ G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 385. ⁴⁾ H. SUSS, K. PILCH und H. RUDORFER, Z. physik. Chem. (A) 179 (1937) 368.

gewählt (c_{St} = molare Konzentration des Styrols, c_L = molare Konzentration des Lösungsmittels), den die Autoren damit begründen, daß die Aktivierung einer Styrolmolekel sowohl durch Stöße mit anderen Styrol- als auch mit Lösungsmittelmolekeln stattfinden kann. Der Primärakt besteht aber nach SCHULZ, DINGLINGER und HUSEMANN in der Anregung oder Umlagerung einer Styrolmolekel, ist also eine monomolekulare Reaktion, bei deren Deutung durch einen Stoßmechanismus man bekanntlich die Konzentration (c^+) der Molekel, die eine zur Reaktion genügende Aktivierungsenergie enthalten, durch Gleichsetzung ihrer Bildungs- ($k_1 c_{St}^2 + k_2 c_{St} c_L$) und Verbrauchsgeschwindigkeit ($k_3 c^+ c_{St} + k_4 c^+ c_L + k_A c^+$) erhält. Für die Geschwindigkeit der Primärreaktion ergibt sich daraus:

$$v_A = k_A \frac{k_1 c_{St}^2 + k_2 c_{St} c_L}{k_3 c_{St} + k_4 c_L + k_A}$$

Die von den Autoren gewählte Form wird daraus nur erhalten, wenn $k_3 c_{St} + k_4 c_L$ neben k_A vernachlässigt werden kann, d. h. die Geschwindigkeit der Desaktivierung durch Stöße muß klein sein gegen die der monomolekularen Reaktion. Das Zutreffen dieser Voraussetzung, die man bekanntlich in entsprechend geändeter Form zur Erklärung des Überganges einer monomolekularen Gasreaktion von der ersten zur zweiten Ordnung bei genügend kleinen Drucken heranzieht, unter den hier bestehenden Bedingungen erscheint sehr zweifelhaft.

Darüber hinaus sind aber überhaupt die Grundlagen für eine solche Formulierung gar nicht gegeben. Denn eine einfache Proportionalität zwischen Stoßzahl und molarer Konzentration eines Stoffes ist doch, wenn man schon von Abweichungen durch das Vorhandensein zwischenmolekularer Kräfte absieht, nur vorhanden für den Fall, daß die Raumerfüllung dieses Stoffes überwiegend auf die Bewegung seiner Molekel und nicht auf ihr Eigenvolumen zurückzuführen ist; d. h. die Tatsache, daß gerade 8'72 Mole Styrol bei Zimmertemperatur ein Volumen von 1000 cm³ einnehmen, hat für die Kinetik seiner Polymerisation ebensowenig unmittelbare Bedeutung, wie für die Polymerisation in verdünnter Lösung die, daß das nämliche für 9'25 Mole Cyclohexan, 11'23 Mole Benzol, 9'28 Mole Toluol, 8'25 Mole Äthylbenzol oder 6'44 Mole Diäthylbenzol gilt.

Nimmt man an, daß die Primärreaktion eine einfache Reaktion ist, und das ist ja offenbar der Sinn einer kinetischen Analyse, so hat man die Konstanz entweder von v_{A1}/c_{St} oder v_A/c_{St}^2 zu erwarten.

Untersucht man die Reaktion in Konzentrationsbereichen, in denen eine Änderung der Styrolkonzentration auch eine solche des Reaktionsmediums bedeutet, so wird die Geschwindigkeitskonstante der Primärreaktion eine Funktion dieser Änderung sein¹⁾. Eine Entscheidung, welcher von den beiden Ausdrücken richtig ist, wird also in diesem Bereich nicht möglich sein, außer man macht die Annahme,

daß bei der verhältnismäßigen Ähnlichkeit der untersuchten Lösungsmittel mit dem Styrol eine angenähert lineare Ab-

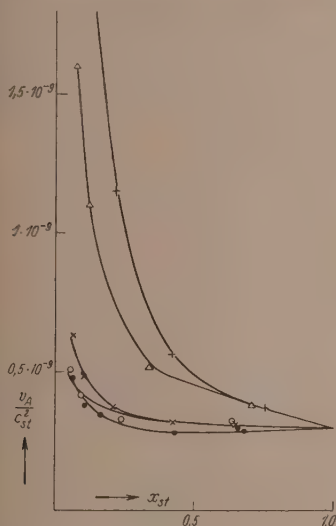


Abb. 1.

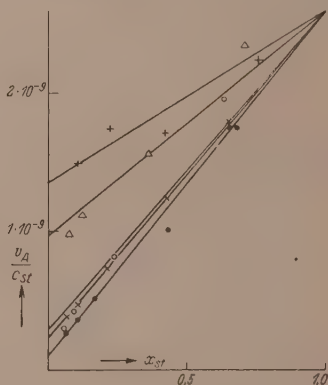


Abb. 2.

Abb. 1. Geschwindigkeitskonstante des Primäraktes nach der ersten Ordnung in verschiedenen Lösungsmitteln bei 100° C in Abhängigkeit vom Molenbruch Styrol.

Abb. 2. Geschwindigkeitskonstante des Primäraktes nach der zweiten Ordnung in verschiedenen Lösungsmitteln bei 100° C in Abhängigkeit vom Molenbruch Styrol. Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe wie bei G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN: ● Cyclohexan, ○ Benzol, △ Toluol, + Äthylbenzol.

hängigkeit der Reaktionskonstanten von Molenbruch Styrol (x_{st}) zu erwarten ist.

Aus Abb. 1 und 2, die auf Grund der Angaben von SCHULZ, DINGLINGER und HUSEMANN gezeichnet sind, könnte man schließen, daß das eher für eine Konstante erster Ordnung der Fall ist. Es muß aber wieder betont werden, daß die molare Konzentration

¹⁾ Vgl. J. W. BREITENBACH, loc. cit., S. 291.

des Styrols für reines Styrol und auch für die hohen Styrolkonzentrationen ihren kinetischen Sinn verliert und daher ein solcher Schluß unzulässig ist. Außerdem ersieht man noch, daß für beide Fälle eine Extrapolation der Geschwindigkeitskonstanten auf unendliche Verdünnung bei fast allen Lösungsmitteln mit großer Unsicherheit verbunden ist.

Schließlich möchte ich zur Styrolpolymerisation in Tetrachlorkohlenstoff, die von den Autoren ebenfalls erwähnt wird, bemerken, daß nach noch unveröffentlichten Versuchen hier wahrscheinlich ein thermischer Zerfall des Tetrachlorkohlenstoffes stattfindet und durch die gebildeten Radikale (CCl_3 , Cl) eine zusätzliche Primärreaktion hervorgerufen wird.

Über die Primärreaktion der thermischen Polymerisation des Styrols.

Eine Erwiderung zu der voranstehenden Bemerkung von BREITENBACH.

Von

G. V. Schulz, A. Dinglinger und E. Husemann.

(Eingegangen am 18. 10. 39.)

Unsere von BREITENBACH beanstandete Auffassung über den Primärakt der Polymerisation des Styrols wird voll aufrechterhalten.

1. Bei der Beantwortung der BREITENBACHschen Bemerkungen möchten wir zunächst den Unterschied in der Arbeitsweise kurz charakterisieren, der zwischen den Autoren der Wiener Arbeitsrichtung und uns besteht, da hierdurch das Verständnis der Diskussion erleichtert wird. Die Wiener Autoren¹⁾ stellen am Anfang ihrer Untersuchungen Gleichungen auf, die möglichst alle denkbaren Einflüsse auf den Reaktionsverlauf berücksichtigen. Diese Art des Vorgehens hat den Nachteil, daß Gleichungen mit sehr vielen Konstanten auftreten, die durch Versuche nur nachgeprüft werden können, wenn man nachträglich wieder vereinfachende, aber oft willkürliche Annahmen in sie einführt.

Im Gegensatz hierzu gehen wir so vor, daß wir in engem Anschluß an unsere Versuche zunächst möglichst einfache Annahmen machen, die zu unmittelbar experimentell nachprüfbaren Formulierungen führen. Den einfachen Mechanismus geben wir zugunsten des komplexeren erst dann auf, wenn die Versuchsergebnisse dieses erfordern, wobei letztere auch die Richtung angeben, in der die zusätzlichen Einflüsse zu suchen sind. Wir gehen hierbei von der Erfahrung aus, daß auch in einem zusammengesetzten Prozeß in der Regel nur ein Vorgang (oder wenige Vorgänge) dominiert, und daß man bei der Analyse am sichersten vorwärtskommt, wenn man diesen zunächst ermittelt.

¹⁾ Vgl. z. B.: H. DOSTAL, Mh. Chem. **67** (1935) 1, 63; J. W. BREITENBACH, Mh. Chem. **71** (1938) 275.

2. Der Primärakt der thermischen Polymerisation des Styrols in Lösungsmitteln ist, wie wir fanden¹⁾, keine einfache Reaktion 1. oder 2. Ordnung. Seine Geschwindigkeit gehorcht der Gleichung

$$v_A = k_1 c_{St}^2 + k_2 c_{St} c_L, \quad (1)$$

worin c_{St} bzw. c_L die Anzahl Mole Styrol bzw. Lösungsmittel im Liter bedeuten. Zur Interpretation dieser experimentell gefundenen Gleichung können zwei verschiedene Annahmen gemacht werden, die, wie wir ausdrücklich bemerkten, durch eine rein kinetische Analyse nicht voneinander unterschieden werden können:

a) Der Primärakt besteht in der Aktivierung des Styrols durch den Stoß entweder eines Styrol- oder eines Lösungsmittelmoleküls. Die Reaktionskonstanten dieser beiden Vorgänge sind dann k_1 und k_2 . Theoretisch könnte man nun die weitere Annahme machen, daß die aktivierten Moleküle zum großen Teil durch Stöße der Nachbarmoleküle wieder deaktiviert werden, bevor sie zur Reaktion kommen. Ob dieses tatsächlich der Fall ist, kann nur durch das Experiment entschieden werden. Die Versuche, die zur Aufstellung von Gleichung (1) führten, lassen jedoch von einem derartigen Effekt nichts erkennen, so daß wir annehmen dürfen, daß die überwiegende Mehrzahl der aktivierten Styrolmoleküle im Sinne der Polymerisation weiter reagiert. Diese Folgerung haben wir übrigens schon früher aus dem zeitlichen Verlauf der Polymerisation gezogen²⁾.

b) Andererseits kann man, wie wir zeigten, annehmen, daß der Primärakt eine unimolekulare Reaktion ist, die nach der Gleichung

$$v_A = k_A c_{St} \quad (2)$$

vor sich geht. In diesem Fall müßte k_A vom Medium in folgender Weise abhängen:

$$k_A = k_1 c_{St} + k_2 c_L, \quad (3)$$

denn eine Kombination der Gleichungen (2) und (3) ergibt auch wieder die experimentell gefundene Gleichung (1). Über eine mögliche Deaktivierung gilt die gleiche Betrachtung wie im Falle (a).

3. Daß zur Zeit kinetische Stoßansätze in konzentrierten Lösungen noch nicht mit genügender Exaktheit durchgeführt werden können, ist uns bekannt. Wir haben es daher vermieden, Stoßausbeuten oder „sterische“ Faktoren zu berechnen. Andererseits ist

¹⁾ G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 385. ²⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 187.

die Behauptung BREITENBACHS, daß keine einfache Proportionalität zwischen Stoßzahl und molarer Konzentration besteht und daher „die Grundlage für obige Gleichungen nicht gegeben“ sei, zumindest eine starke Übertreibung. Da die Lösungsmittel sämtlich dem Styrol in ihrem Bau ähnlich sind, ist in erster Näherung zweifellos diese Proportionalität anzunehmen. Inwiefern Abweichungen hiervon (z. B. durch zwischenmolekulare Kräfte) in Rechnung zu stellen sind, kann wieder nur das Experiment entscheiden. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß Benzol und Cyclohexan, die sich in bezug auf ihre zwischenmolekularen Kräfte in der Reihe der untersuchten Lösungsmittel am stärksten voneinander unterscheiden, in ihrer Wirkung auf dem Primärakt einander am ähnlichsten sind.

Um die Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel noch weiter zu charakterisieren, bestimmten wir die Reaktionsgeschwindigkeit bei zwei Temperaturen und rechneten dann für die Reaktionskonstanten k_1 und k_2 die aus der ARRHENIUSschen Gleichung

$$k = A e^{-q/RT}$$

folgenden A - und q -Werte aus¹⁾. Diese sind noch einmal in der Tabelle 1 zusammengestellt, und in ihnen kommt, wie man sieht, die unterschiedliche Wirkung der Lösungsmittel besonders deutlich zum Ausdruck. Da diese Konstanten unmittelbar aus den Versuchen ohne zusätzliche Annahmen ausgerechnet sind, ist die Bemerkung BREITENBACHS, daß „die numerischen Angaben über die aktivierende Wirkung der verschiedenen Lösungsmittel hinfällig“ sei, völlig unverständlich.

Tabelle 1. Reaktionskonstanten des Primäraktes in verschiedenen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$k_2 \cdot 10^{10}$ 100° C	$k_2 \cdot 10^{10}$ 132° C	k_2/k_1 100° C	q_2 kcal	$A_2 \cdot 10^{-4}$
Cyclohexan	0.075	1.25	0.024	26.2 ± 2	1.8
Benzol	0.115	1.7	0.037	25.2 ± 2	0.72
Toluol	0.21	2.9	0.065	24.7 ± 1	0.68
Äthylbenzol	1.05	11.5	0.34	21.8 ± 1	0.065
Diäthylbenzol	2.2	23.5	0.70	22.0 ± 1	0.18
Styrol (k_1 usw.)	3.15	36	1.00	23.3 ± 0.5	1.5

¹⁾ In einer früheren Arbeit [Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187] zeigten wir, daß für den Primärakt die ARRHENIUSsche Gleichung in einem größeren Temperaturintervall gültig ist.

Oggleich, wie wir schon in der Einleitung zu unserer Arbeit ausgeführt hatten, eine rein kinetische Analyse im allgemeinen nicht dazu ausreicht, für den Primärakt einen bestimmten Mechanismus sicher zu beweisen, haben unsere Versuche doch zu dem wichtigen Ergebnis geführt, daß die Möglichkeiten hierfür bereits sehr eingeschränkt werden konnten. So kann man jetzt z. B. die Annahme, daß der Primärakt in der Abspaltung eines Molekülteils oder in der Bildung eines „Distyrolradikals“ besteht, als so gut wie ausgeschlossen ansehen. Zwischen den beiden Möglichkeiten (a) und (b) kann man auf Grund der vorliegenden Experimente noch keine Entscheidung treffen. Auch der Versuch BREITENBACHS, aus unseren Messungen das Zutreffen von Fall (b) zu beweisen, kann nicht als gelungen angesehen werden. Wir glauben überhaupt, daß durch weitere Versuche mit Lösungsmitteln diese Frage nicht beantwortet werden kann, sondern nur durch genauere Aufklärung des Wachstumsprozesses, von dem aus dann Rückschlüsse auf den Primärakt gezogen werden können. Inzwischen wurde es durch Versuche über die Auslösung der Polymerisation von Styrol durch freie Radikale sehr wahrscheinlich gemacht, daß der Wachstumsprozeß nach einem Radikalkettenschema verläuft¹⁾. Danach muß der Primärakt in einem Prozeß (möglicherweise mehreren Einzelakten) bestehen, im Verlaufe dessen sich ein radikalartiges Produkt bildet. Durch unsere Versuche wurde auch eine Erklärungsmöglichkeit für die auffällige Tatsache gewonnen, daß das Styrol auf thermischem Wege viel leichter zur Polymerisation anzuregen ist, als andere Äthylenderivate.

4. Bei den Versuchen von SUESS und Mitarbeitern²⁾ über die Polymerisation von Styrol in Lösung fiel uns auf, daß Tetrachlorkohlenstoff aus der Reihe der Lösungsmittel herausfällt, und wir vermuteten deshalb, daß dieses einen besonderen katalytischen Einfluß auf die Polymerisation hat³⁾. In diesem Zusammenhang wäre es sehr interessant, wenn BREITENBACH, wie er ankündigt, nachweisen könnte, daß Tetrachlorkohlenstoff durch einen thermischen Zerfall aktive Produkte liefert, die die Polymerisation anregen.

¹⁾ G. V. SCHULZ und G. WITTIG, *Naturwiss.* **27** (1939) 387, 456. G. V. SCHULZ, *Naturwiss.* **27** (1939) 659. ²⁾ H. SUESS, K. PILCH und H. RUDORFER, *Z. physik. Chem. (A)* **179** (1937) 361. H. SUESS und H. SPRINGER, *Z. physik. Chem. (A)* **181** (1937) 81. ³⁾ Vgl. G. V. SCHULZ, *Ergeb. exakt. Naturwiss.* **17** (1938) 367.

5. Einleitend weist BREITENBACH auf Widersprüche hin, die er in unseren früheren Arbeiten aufgezeigt hätte. Uns schien es jedoch, daß er unsere wesentlichsten Auffassungen angenommen hätte. Wo zwischen seinen und unseren Ansichten noch Gegensätze bestanden, konnten wir inzwischen beträchtliches Beweismaterial für die unsrigen vorlegen. Die Widersprüche, die BREITENBACH aufzuzeigen versucht, lassen sich leicht als nicht vorhanden nachweisen. Doch sind wir auf diese mehr theoretischen Erörterungen bisher nicht eingegangen, da sich unser Arbeitsgebiet in fruchtbarer experimenteller Entwicklung befindet.

Erwiderung zu den Bemerkungen von BOISSONNAS und K. H. MEYER über die Arbeiten des Verfassers.

Von

G. V. Schulz.

(Eingegangen am 7. 10. 39.)

Es wird nachgewiesen, daß die Einwände, die BOISSONNAS und MEYER¹⁾ gegen die osmotischen Arbeiten des Verfassers erheben, auf elementaren Mißverständnissen beruhen und daher unzutreffend sind.

CH. G. BOISSONNAS und K. H. MEYER (B. u. M.) erheben gegen die Arbeiten des Verfassers eine Reihe von Einwänden, die im folgenden der Reihe nach widerlegt werden.

1. B. u. M. behaupten, daß die Messungen des Verfassers einen zeitlichen Gang zeigten und daher in ihnen nicht der dem Gleichgewicht entsprechende osmotische Druck zum Ausdruck käme. Sie entnehmen dieses z. B. einer Tabelle, die als Tabelle 1 in ihren „Bemerkungen“ wiedergegeben ist. Nun habe ich in der Originalarbeit²⁾ sowie in meiner Entgegnung³⁾ zu der ersten gegen mich gerichteten Polemik von B. u. M.⁴⁾ deutlich zum Ausdruck gebracht, daß sämtliche Zahlen dieser Tabelle vollständig unabhängig voneinander gewonnene Meßergebnisse darstellen⁵⁾. Es ist also sinnlos, zwischen diesen Zahlen irgendwelche zeitlichen Beziehungen zu suchen. Die Zahlenwerte wurden in den Tabellen zur besseren Übersichtlichkeit der Größe nach angeordnet, was offenbar B. u. M. zu ihrem hartnäckig festgehaltenen Mißverständnis verleitet hat.

Das gleiche ist über meine Messungen an Methylcellulosen zu sagen, die B. u. M. neuerdings mit dem gleichen Einwand angreifen. Die Tabelle und Figur, die die Autoren dabei noch einmal bringen, zeigen deutlich, daß das Minimum der p/c -Kurven bei Konzentra-

¹⁾ CH. G. BOISSONNAS und K. H. MEYER, Z. physik. Chem. (B) **44** (1938) 392.

²⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 1. ³⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 319. ⁴⁾ CH. G. BOISSONNAS und K. H. MEYER, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 108.

⁵⁾ Wenn z. B. für die Konzentration $c=10$ die drei osmotischen Drucke $5\cdot76$, $5\cdot85$, $5\cdot97\cdot10^{-3}$ Atm. angegeben sind, so bedeutet das, daß in drei verschiedenen Osmometern unabhängig voneinander Nitrocelluloselösungen der Konzentration 10 eingefüllt wurden und daß sich dann in den drei Osmometern die angegebenen Drucke einstellten.

tionen von etwa 0.4 bis 0.5% reell ist¹⁾. Im übrigen sei auf die Originalarbeit²⁾ verwiesen, aus der die Autoren die Irrigkeit ihrer Interpretation ohne Schwierigkeiten hätten erkennen können.

2. Da B. u. M. bezweifeln, daß die von mir angegebenen osmotischen Drucke einem wahren Gleichgewicht entsprechen, seien noch einmal kurz die Kontrollen mitgeteilt, die zur Klärung dieser Frage bei meinen Messungen angewandt wurden. Wurde der Inhalt der osmotischen Zelle bei der Einfüllung derart bemessen, daß die Steighöhe im Kapillarrohr höher bzw. niedriger war, als dem Gleichgewicht entsprach, so mußte sich der Meniscus während der Einstellung nach unten bzw. nach oben bewegen. Die Endeinstellung war in beiden Fällen die gleiche. Man konnte diesen Versuch auch während einer und derselben Messung ausführen, indem man in den äußeren Teil des Osmometers Lösungsmittel nachfüllte bzw. daraus entfernte. Der Meniscus setzte sich dann in Bewegung, bis nach einiger Zeit die Steighöhe wieder den gleichen Wert angenommen hatte wie vor der Zugabe bzw. Entnahme. Die Einstellung dauerte bei Aceton und Toluol als Lösungsmittel etwa 2 bis 3 Tage. Nach erfolgter Einstellung blieb die Steighöhe wochenlang konstant. Ob die Membran streng halbdurchlässig war, wurde dadurch nachkontrolliert, daß nach der Messung die Konzentration im Innern der osmotischen Zelle nachgeprüft wurde. Messungen, deren Einstellung nicht konstant war oder bei denen eine Konzentrationsabnahme der Lösung (durch Diffusion) stattgefunden hatte, wurden verworfen. Dieser Fall trat allerdings bei der von mir beschriebenen Anordnung nur selten ein.

Die Messungen, die mit diesem Apparat außer von mir³⁾ auch von anderen Bearbeitern⁴⁾ in großer Zahl ausgeführt worden sind,

¹⁾ Daß übrigens die Kurven der Methylcellulosen I und II trotz gleichen Molekulargewichtes voneinander abweichen, liegt offenbar an ihrem verschiedenen Methoxylgehalt (vgl. Tabelle 1 jener Arbeit). ²⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 453. Vgl. auch die Untersuchungen von STAUDINGER und HUSEMANN (Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195), die einen ganz ähnlichen Effekt an Methylstärken nachwiesen. ³⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 317; **177** (1936) 453; **180** (1937) 1. G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 184; **39** (1938) 246; **43** (1939) 385. H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1577. ⁴⁾ H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195; **530** (1937) 1. H. STAUDINGER und G. DAUMILLER, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219; H. STAUDINGER und F. REINECKE, Liebigs Ann. Chem. **535** (1938) 47 usw.

gehören auf Grund ihrer guten Reproduzierbarkeit und der Übersichtlichkeit der mit ihnen erhaltenen Resultate trotz der abfälligen Bemerkungen von B. u. M. zu den genauesten, die bisher beschrieben worden sind. Sie sind zweifellos genauer als viele der Messungen einer Reihe von Autoren, die B. u. M. in ihren „Bemerkungen“ als mustergültig hinstellen.

Die Kompensationsmethode, die von B. u. M. besonders empfohlen wird, hat gegenüber der statischen Methode den Nachteil, daß die obenerwähnten Kontrollen bei ihr nur in sehr beschränktem Maße angewandt werden können. Es ist auch von vornherein einleuchtend, daß zur Messung eines Gleichgewichtseffektes diejenige Methode am geeignetsten ist, bei der die Einstellung des Gleichgewichtes abgewartet und nachkontrolliert wird.

3. Schon bei der ersten von B. u. M. gegen mich gerichteten Veröffentlichung legte ich mir die Frage vor, aus welchem Grunde es wohl den Autoren so schwer fällt, einzusehen, daß meine osmotischen Drucke reellen Gleichgewichtszuständen entsprechen. Die Ursache ist wahrscheinlich darin zu sehen, daß es B. u. M. bisher nicht gelang, in den von ihnen angewandten Osmometern eine wirklich konstante Gleichgewichtseinstellung zu erzielen. Sie schreiben¹⁾: „Des mesures statiques ne nous ayant pas donnés de bons résultats, à cause d'une part de la lenteure avec laquelle l'équilibre est atteint, et d'autre part de la lente diminution de la pression en fonction du temps. . . .“ Geht man, wie es die Autoren tun, in solchem Fall von der Gleichgewichtsmethode zu einer Kompensationsmethode unter grundsätzlicher Beibehaltung der Versuchsanordnung über, so kann man den Fehler einer unvollkommenen Einstellung nicht umgehen, wie ganz deutlich aus den Ausführungen der Autoren auf S. 786 ihrer Arbeit hervorgeht. Nach unseren Erfahrungen sind osmotische Messungen, bei denen ein zeitlicher Gang auftritt, um mehrere Prozent ungenau, auch wenn man den Gang auf die Zeit Null zurückextrapoliert.

Es ergibt sich also der eigenartige Sachverhalt, daß B. u. M. mir einen Fehler vorwerfen, den ich mit größter Sorgfalt vermieden habe, der jedoch in ihren eigenen Messungen enthalten ist. Auf Grund dieser Tatsache ist es als zweifelhaft anzusehen, ob aus den Messungen von B. u. M. Verdünnungswärmen und -entropien mit aus-

¹⁾ BOISSONNAS und MEYER, *Helv. chim. Acta* **20** (1939) 783.

reichender Genauigkeit berechnet werden können. Es würde zur Klärung dieser Frage viel beitragen, wenn sich die Autoren entschließen könnten, genauere Einzelheiten über ihre Versuchsanordnung und besonders den zeitlichen Gang ihrer Meßwerte mitzuteilen. Jedenfalls können die obigen Einwände nicht mit der Bemerkung, daß sie „offensichtlich falsch“ seien, widerlegt werden.

4. B. u. M. behaupten, ich hätte aus meinen Messungen nach einer fehlerhaften Methode Verdünnungswärmen ausgerechnet und später den von den Verfassern „monierten Fehler ausgemerzt“. Diese Darstellung der Tatsachen ist jedoch unzutreffend, da ich erstens den monierten Fehler gar nicht gemacht habe, und zweitens die von B. u. M. auf meine Messungen angewandte Rechnungsmethode zu völlig falschen Resultaten führt. Um diesen Sachverhalt zu klären, seien noch einmal die verschiedenen Rechnungsmethoden einander gegenübergestellt.

Bei meinen ersten Berechnungen bezog ich die Verdünnungswärme primär nicht auf 1 Mol, sondern auf 1 cm³ Aceton. Mißt man bei konstantem Volumen, so kann bei dieser Rechnungsart die Wärmeausdehnung des Lösungsmittels in erster Näherung vernachlässigt werden, da sie durch einen anderen Effekt, der als Austrittseffekt bezeichnet sei, kompensiert wird. Dieser kommt bei Messungen, wie ich sie ausführte, dadurch zustande, daß beim Übergang auf die höhere bzw. niedere Temperatur eine kleine Menge Lösungsmittel durch die Membran reversibel aus- bzw. eintritt¹⁾. Dadurch ist die Zusammensetzung der Lösung (in Gewichtsprozent) bei beiden Temperaturen etwas verschieden²⁾. Bildet man für die freie Energie den Ausdruck $-\Delta F_1 = p r$ (p ist der osmotische Druck, r eine kleine Menge Lösungsmittel in Kubikzentimetern), so ist bei der höheren Temperatur p etwas zu hoch, da wegen des Austrittseffektes die Gewichtskonzentration der Lösung um den Faktor $(1 + \alpha \Delta T)$ ansteigt. Hierin ist α der Ausdehnungskoeffizient der Lösung. Andererseits enthält 1 cm³ bei der höheren Temperatur eine gewichtsmäßig geringere Menge Lösungsmittel. Die dem Volumen r entsprechende Menge Lösungsmittel ist um den Faktor $1/(1 + \alpha \Delta T)$ zu niedrig. Bei der Bildung des Produktes $p r$ kompensieren sich die beiden Faktoren. Voraussetzung einer vollständigen Kompensation ist hierbei.

¹⁾ Genaueres bei G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 319. ²⁾ Die Konzentration der Lösung in g/l dagegen bleibt unverändert, da das Volumen der Lösung konstant gehalten wird.

daß der osmotische Druck proportional der Konzentration ansteigt, was in den untersuchten Lösungen nicht der Fall ist. Dadurch kommt in die Rechnung ein Fehler von durchschnittlich 30% hinein. In meiner ersten Rechnung hatte ich diesen Fehler unterschätzt, indem ich annahm, daß er innerhalb der Fehlergrenze der Messungen bliebe.

B. u. M. dagegen berücksichtigten den Austrittseffekt nicht, sondern sie wandten, ohne sich über die Grundlagen der Messung genau zu informieren, die Gleichungen für partielle Größen von LEWIS und RANDALL ohne weiteres auf sie an. Bei dieser Art der Rechnung entsteht jedoch ein Fehler, der außerordentlich viel größer ist, als bei der von mir zuerst angewandten Berechnung. B. u. M. kamen daher bei ihren angeblich korrekteren Rechnungen zu Resultaten, die der Größenordnung nach und zum Teil dem Vorzeichen nach falsch waren.

Ursprünglich beabsichtigte ich, eine genauere Rechnung und Fehlerbetrachtung im Rahmen einer größeren Untersuchung über die thermodynamischen Verhältnisse im System Aceton - Nitrocellulose zu publizieren, die inzwischen erschienen ist¹⁾. Durch die irreführenden Ausführungen von B. u. M. wurde ich gezwungen, die Resultate der genaueren osmotischen Berechnungen schon früher zu veröffentlichen.

Übrigens muß ich der von B. u. M. vertretenen Auffassung, daß der Austrittseffekt eine Unvollkommenheit meiner Meßapparatur ist, entschieden widersprechen. Es ist nämlich einfacher, bei Temperaturänderungen das Volumen der in einer Zelle mit halbdurchlässiger Wand eingeschlossenen Lösung genau konstant zu halten, als ihre Gewichtskonzentration. Daher sind meines Erachtens Messungen der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes bei konstantem Volumen leichter exakt ausführbar, als bei konstanter Gewichtskonzentration. Daß man auf solche Messungen die LEWISSchen Gleichungen nicht ohne Korrektur anwenden kann, ist kein wesentlicher Nachteil, da es zunächst darauf ankommt, möglichst definierte Meßwerte zu erhalten. Die rechnerische Berücksichtigung des Austrittseffektes kann, wie ich zeigte, mit beliebiger Genauigkeit ausgeführt werden²⁾.

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 1. ²⁾ B. u. M. erklären, meine Rechnung nicht nachprüfen zu können, da das Volumen der Zelle und der Durchmesser der Kapillare ihnen nicht bekannt sei. Dazu sei bemerkt, daß die Kapillare einen Durchmesser von weniger als 1 mm hatte und das Volumen der Zelle etwa 10 cm³ betrug. Konzentrationsänderungen durch Verschiebungen in

In den obigen vier Punkten scheinen mir die von B. u. M. aufgeworfenen Fragen im wesentlichen geklärt zu sein. Über den umfangreichen und wohl noch lange nicht endgültig abgeschlossenen Fragenkomplex des thermodynamischen Verhaltens der hochmolekularen Lösungen habe ich an anderer Stelle¹⁾ meine Auffassung veröffentlicht, so daß ich auf die darauf bezüglichen Bemerkungen von B. u. M. hier nicht mehr einzugehen brauche. Vielleicht darf man aber für die Zukunft der Hoffnung Ausdruck geben, daß die Autoren die Arbeiten, gegen die sie zu polemisieren gedenken, genau lesen. Auf diese Weise hätte im vorliegenden Fall die reichlich unfruchtbare Diskussion über den „zeitlichen Gang“ meiner Messungen, sowie die fehlerhafte Berechnung der Verdünnungswärmen von B. u. M. vermieden werden können.

der Kapillare konnten daher meist vernachlässigt werden. Bei den Temperaturmessungen wurde das Niveau der äußeren Flüssigkeit jeweils so variiert, daß die Einstellung in der Kapillare sehr nahe an der gleichen Stelle blieb, so daß man das Volumen der Lösung als konstant ansehen konnte. (Die Wärmeausdehnung des Gefäßes wurde bei der Auswertung gesondert berücksichtigt.)

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 1; Z. Elektrochem. 45 (1939) 652.

früherer Untersuchungen, bestätigten aber andererseits unsere eigenen Erfahrungen: Messungen, die in der letzten Zeit als größere Praktikumsaufgaben von Studenten im Göttinger Physikalisch-Chemischen Institut angestellt wurden, ergaben nämlich stets Werte, die ebenfalls beträchtlich unter 1 lagen. Da die Monochloressigsäure sich ausgezeichnet als Aktinometersubstanz eignet und als solche schon wiederholt verwendet wurde¹⁾, erschien es uns interessant und notwendig, den richtigen Wert der Quantenausbeute einmal sicherzustellen.

Die Ausführung unserer Messungen, die im einzelnen weiter unten beschrieben wird, geschah in gleicher Weise wie bei RUDBERG. Die Versuchsdaten und Ergebnisse sind in der Tabelle wiedergegeben. Als Mittelwert aller zehn Messungen erhalten wir:

$$\varphi = 0.62 \pm 0.04.$$

Trotz der offensichtlich guten Reproduzierbarkeit ist dieses Ergebnis insofern nicht ganz befriedigend, als wir weder den früheren Wert 1, noch den

¹⁾ Siehe z. B.: W. FRANKENBURGER und H. KLINKHARDT, a. a. O.; L. FARKAS, a. a. O.; B. J. DAIN und E. S. PUSENKIN, Chem. J. Ser. J. physic. Chem. **4** (1933) 478; A. KAILAN und F. KUNZE, Mh. Chem. **71** (1938) 390.

Nr.	Substanz	Konzentration	Zahl der pro Sek. einfallenden Lichtquanten $N_0 \cdot 10^{-13}$	Belichtungs- dauer $t \cdot 10^{-4}$ (sec)	Zahl der absorbierten Lichtquanten $N_{\text{abs}} \cdot t \cdot 10^{-18}$	Verbrauch von 0.005 norm. AgNO_3 (cm^3)		Zahl der umgesetzten Moleküle $\cdot 10^{-18}$	Quantenausbeute φ
						belichtet	unbelichtet		
1	Merck	etwa 0.5 n.	4.0	2.15	0.75 \pm 0.04	0.22 ₀	0.07 ₀	0.45 \pm 0.03	0.60 \pm 0.05
2	"	"	4.45	5.0	1.95 \pm 0.10	0.46 ₀	0.07 ₅	1.17 \pm 0.03	0.60 \pm 0.03
3	"	"	4.4	8.0	3.1 \pm 0.15	0.75 ₀	0.11 ₀	1.93 \pm 0.04	0.62 \pm 0.03
6	Merck, destilliert	"	4.1	5.2	1.9 \pm 0.09	0.69 ₀	0.31 ₀	1.15 \pm 0.02	0.60 ₅ \pm 0.07
7	Kahlbaum, D. Ap. V.	"	4.55	0.94	0.34 \pm 0.02	0.12 ₂	0.06 ₁	0.18 \pm 0.02	0.53 \pm 0.04
8	"	"	4.55	2.0	0.73 \pm 0.04	0.22 ₇	0.07 ₅	0.45 \pm 0.02	0.61 ₅ \pm 0.04
9	"	"	4.45	4.4	1.55 \pm 0.08	0.39 ₀	0.08 ₅	0.92 \pm 0.03	0.59 ₅ \pm 0.04
10	"	0.1	3.3	4.5	1.3 \pm 0.07	0.34 ₅	0.05 ₈	0.86 \pm 0.05	0.66 \pm 0.05
4	Merck	"	4.35	4.0	1.6 \pm 0.08	0.50 ₀	0.19 ₀	0.95 \pm 0.03	0.59 ₅ \pm 0.03
5	"	"	4.3	5.3	2.1 \pm 0.10	1.16 ₀	0.68 ₀	1.42 \pm 0.04	0.67 ₅ \pm 0.04

von den Amerikanern angegebenen Wert 0'4 bestätigen konnten. Aus diesem Grunde haben wir von Anfang an besonderen Wert darauf gelegt, durch weitgehende Variation der Versuchsbedingungen, Meßinstrumente und der verwendeten Substanz, eine Beeinflussung des Ergebnisses durch die spezielle Art der Versuchsführung auszuschalten. Da wir bei allen Messungen innerhalb der Versuchsfehler den gleichen Wert für die Quantenausbeute erhielten, ist es schwer, eine Vermutung über die Ursache der weit außerhalb der Versuchsfehler liegenden Diskrepanzen von 0'4, 0'6 und 1'0 zu äußern. FRANKENBURGER und KLINKHARDT, sowie LEIGHTON, SMITH und LEIGHTON machen keine näheren Angaben über die Ausführung ihrer Messungen. In bezug auf die RUDBERGSchen Messungen, die in allen ihren Einzelheiten sehr ausführlich geschildert sind, läßt sich unseres Erachtens lediglich in einem Punkte ein gewisses Bedenken äußern. RUDBERGS Energiemessung beruht, da bei ihm nur ein Teil des Lichtes auf die Thermosäule gelangt, auf der Voraussetzung, daß die Energiedichte an allen Stellen der durchstrahlten Fläche gleich ist; dies erscheint uns trotz der einen angeführten Kontrollmessung zweifelhaft. Der Fehler bei unseren eigenen früheren Messungen, die durchweg mit geringer Intensität und verhältnismäßig kurzer Belichtungszeit, also sehr kleinem Umsatz ausgeführt waren, beruht wahrscheinlich auf mangelhafter Berücksichtigung des Blindverbrauches. Die von FARKAS angegebenen einzelnen Werte sind, wie schon KAILAN und KUNZE (a. a. O.) bemerkt haben, mit den in seiner Tabelle angeführten, unmittelbaren Versuchsdaten nicht in Einklang zu bringen. Rechnet man aus den letzteren die Quantenausbeute richtig, so erhält man im Mittel $\varphi = 1'02$ statt 0'9; also eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem RUDBERGSchen Wert. Allerdings muß man hierbei beachten, daß dieser Wert mit der Unsicherheit der Quantenausbeute des Ammoniakzerfalles belastet ist. Setzt man für diese an Stelle des von FARKAS verwendeten Wertes 0'25¹⁾ den neueren von 0'14²⁾, so ergibt sich die aus den Messungen von FARKAS berechnete Quantenausbeute $\varphi = 0'57$ in guter Übereinstimmung mit unserem neuen Wert.

Die Tatsache, daß der Wert der Quantenausbeute von 1 auf 0'6 korrigiert werden muß, stört jedoch keineswegs die gute Eignung

¹⁾ E. O. WIG und G. KISTIAKOWSKY, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1806.

²⁾ R. A. OGG, PH. A. LEIGHTON und F. W. BERGSTROM, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 318.

der Monochloressigsäure als Aktinometerssubstanz. Diese ist vor allem durch folgende Vorzüge bedingt:

1. Die gebildeten Chlorionen lassen sich mit Hilfe der potentiometrischen Titration bequem und äußerst genau bestimmen.
2. Die Quantenausbeute ist in dem gemessenen und in Frage kommenden Bereich unabhängig von Konzentration, Umsatz und räumlicher Energiedichte der Strahlung¹⁾.
3. Die thermische Hydrolyse ist bei großer Intensität unterhalb etwa 50° C völlig zu vernachlässigen und bei kleiner Intensität leicht zu berücksichtigen.
4. Photochemisch wirksam ist nur Licht mit Wellenlängen kleiner als etwa 270 m μ , deshalb stört z. B. bei Untersuchungen mit der Hg-Resonanzlinie das gesamte längerwellige Hg-Spektrum nicht.

Die Quantenausbeuten anderer photochemischer Reaktionen, die an die der Monochloressigsäure angeschlossen wurden²⁾, sind nun mit dem neuen Wert umzurechnen. Die hierdurch entstehenden Verkleinerungen der Quantenausbeuten sind jedoch in keinem Falle von grundsätzlicher Bedeutung für den Reaktionsmechanismus. Nur bei der Hydrolyse von α -Chlorpropionsäure, für die KAILAN und KUNZE (a. a. O.) eine Quantenausbeute von 1·3 angeben, scheint es uns befriedigend, daß dieser Wert nun 0·8 wird, da bei dieser einfachen Lösungsreaktion eine Quantenausbeute größer als 1 kaum zu verstehen ist.

Ausführung der Messungen.

Optische Anordnung: Aus dem Licht einer Ultraviolettnormallampe³⁾ (125 Volt Klemmenspannung, Batterie, 250 Watt Leistung) wurde mit Hilfe eines einfachen Quarzmonochromators die Resonanzlinie (254 m μ) ausgeblendet. Der Austrittsspalt des Monochromators wurde auf die wirksame Fläche einer Thermosäule scharf abgebildet, so daß wir im Gegensatz zu RUDBERG die gesamte eingestrahlte Energie gemessen haben. In das konvergente Lichtbündel vor der Thermosäule wurde während der Messung die Küvette mit Lösung gestellt.

Substanzen: Wir verwendeten zwei verschiedene Präparate Monochloressigsäure: „Kahlbaum D.Ap.V.“ und „Merck“; außerdem wurde das letztere durch Destillation bei vermindertem Druck noch besonders gereinigt, wobei ein großer Vorlauf und Rückstand verworfen wurde. Für die zehn Versuche wurden fünf verschiedene Lösungen mit Konzentrationen von 0·1 bis 2 norm. hergestellt.

Küvetten: Um möglichst jedes schädliche Volumen zu vermeiden, waren die Küvetten klein und in der Form dem Strahlengang angepaßt. Außer Glas-

¹⁾ Diese Tatsache wurde innerhalb der experimentell ohne besonderen Aufwand zu verwirklichenden Grenzen kontrolliert. ²⁾ Siehe Anm. 1, S. 117.

³⁾ H. KREFFT, F. RÖSSLER und A. RÜTTENAUER, Z. tech. Physik 18 (1937) 20.

küvetten, bei denen die beiden Quarzfenster mit weißem Siegelack aufgeklebt waren, benutzten wir auch Quarzküvetten mit aufgeschmolzenen planparallelen Fenstern. Die Länge der Küvetten war immer so gewählt, daß mehr als 80% des einfallenden Lichtes absorbiert wurden (2 bis 8 cm).

Energiemessung: Zur Bestimmung der Zahl der absorbierten Lichtquanten ermittelten wir die gesamte einfallende Strahlung mit einer Thermosäule (29 mm² absorbierende Fläche) in Verbindung mit einem Spiegelgalvanometer. Die Absorption der Lösung und die Reflexionsverluste an den Küvettenfenstern bestimmten wir mit einem lichtelektrischen Photometer in vorhandener Einrichtung.

Die Thermosäule war mit einer Hefnerlampe absolut geeicht. Um sicher zu sein, daß diese Absoluteichung nicht durch Ultrarot- oder Ultraviolettabsorption des Fensters oder durch mangelhafte Absorption der Auffangfläche verfälscht war, verglichen wir fünf Thermosäulen verschiedener Herkunft und Bauart miteinander und benutzten Fenster aus Quarz, Flußpat oder Lithiumfluorid. Dabei ergab sich folgendes: Die Absorption der Auffangfläche war bei allen unabhängig von der Wellenlänge. Quarzscheiben von mehr als 0.1 mm Dicke sind wegen ihrer Ultrarotabsorption als Fenster unbrauchbar. Flußpat zeigt bisweilen je nach Herkunft bereits bei 254 m μ eine merkliche Absorption. *LiF* ist frei von jeder Absorption sowohl für das gesamte Gebiet der Hefnerlampenstrahlung als auch im gesamten Quarzultraviolett. Die bei unseren Messungen verwendete Thermosäule mit Flußpatfenster ergab nach diesem Vergleich für die Resonanzlinie etwa 5% zu kleine Energiewerte, die daher entsprechend korrigiert wurden.

Bestimmung der Chlorionen: Die Chlorionen wurden potentiometrisch mit einer 0.005 norm. $AgNO_3$ -Lösung titriert. Ein etwa 15 cm³ fassender Trichter durch dessen Rohr ein Silberdraht als Elektrode eingeführt und eingekittet war (siehe RUDBERG, a. a. O.), diente als Titriergefäß, eine $Hg-Hg_2SO_4-K_2SO_4$ -Elektrode als Gegenelektrode. Die $AgNO_3$ -Lösung wurde mit einer Mikrobürette zugelassen, die mit einer Lupe auf 0.001 cm³ genau abgelesen werden konnte.

Bei jedem Versuch wurde außer der belichteten Probe auch eine nach Menge, Konzentration und Behandlung gleiche, aber nicht belichtete Probe titriert und die Differenz des Verbrauchs dieser beiden Proben zur Berechnung der umgesetzten Mole herangezogen. Diese Differenz wurde aber nicht aus den in der Tabelle (Spalte 8) angegebenen Werten gebildet, sondern direkt aus dem Abstand der beiden bei der potentiometrischen Titration erhaltenen Kurven gewonnen (siehe RUDBERG, a. a. O.). Durch dieses Verfahren wird die Genauigkeit der Chlorionenbestimmung noch um einiges gesteigert.

Die ganze Methode sowie die genaue Konzentration der $AgNO_3$ -Lösung wurde durch mehrmalige Titration von 0.001 norm. Salzsäure, die durch Verdünnen einer genau 0.1 norm. (Fixanal) HCl erhalten war, und einer 0.005 norm. KCl -Lösung, die durch Einwägen von analysenreinem KCl hergestellt worden war, geeicht. Alle Eichtitrationen stimmten auf weniger als 2% genau überein.

Göttingen, im August 1939.

Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Erstes Physikalisches Institut der Universität.

Anisotropie der Lichtabsorption gelöster Moleküle im elektrischen Feld¹⁾.

Von

Werner Kuhn, H. Dührkop und Hans Martin.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Kiel.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 10. 39.)

Wenn die Lösung eines farbigen Stoffes, dessen Moleküle ein Dipolmoment tragen, in ein elektrisches Feld gebracht wird, so tritt eine teilweise Orientierung der Moleküle ein. Andererseits werden die Moleküle einer gegebenen Verbindung im Bereiche einer Absorptionsbande das einfallende Licht verschieden stark absorbieren, je nach ihrer Orientierung gegen den einfallenden Lichtstrahl. Dabei wird sich die Richtung, in welcher das Molekül eine besonders starke Absorption zeigt, von einer Absorptionsbande des Moleküls zur anderen ändern.

Die teilweise Orientierung der Moleküle und das Vorhandensein einer Richtung bevorzugter Absorption muß sich daher an einer im elektrischen Felde befindlichen Lösung dadurch äußern, daß Licht, welches parallel und solches, welches senkrecht zum äußeren elektrischen Felde schwingt, verschieden stark absorbiert wird (elektrischer Dichroismus).

Die Größe der zu erwartenden elektrodichroitischen Effekte wird in Abhängigkeit vom Dipolmoment des Moleküls, vom Grade der Bevorzugung bestimmter Schwingungsrichtungen für die gegebene Wellenlänge und von der Stärke des angelegten äußeren Feldes theoretisch festgestellt.

Sodann wird der elektrodichroitische Effekt an Lösungen von *p*-Nitrosodimethylanilin in Hexan für drei Wellenlängen, nämlich für $\lambda = 4359 \text{ \AA}$, $\lambda = 4047$ bis 4078 \AA und für $\lambda = 3655 \text{ \AA}$ gemessen.

Dabei zeigt sich folgendes:

Der Dichroismus des Moleküls ist für die Wellenlänge $\lambda = 4359 \text{ \AA}$ ein vollständiger, in dem Sinne, daß das Molekül nur Licht absorbiert, dessen elektrischer Vektor senkrecht zur Dipolachse des Moleküls schwingt.

Bei den Wellenlängen $\lambda = 4047$ und $\lambda = 3655$ ist der Dichroismus schwächer; gleichzeitig ist er dem Vorzeichen nach umgekehrt wie im erstgenannten Falle. D. h.: bei diesen Wellenlängen wird Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur Dipolachse des Moleküls schwingt, ungefähr doppelt so stark absorbiert wie Licht, welches senkrecht zur Dipolachse schwingt.

Das Schwingungsbild für die Linie 4359 ist also von dem der Linien 4047 und 3655 gänzlich verschieden, trotzdem alle diese Wellenlängen anscheinend derselben Absorptionsbande des Moleküls angehören. Die Absorptionsbande muß eine Überlagerung sein von mindestens zwei Banden, welche verschiedene Schwingungsbilder besitzen.

¹⁾ D 8.

Grundsätzlich ist durch diese Messung das Vorhandensein einer Anisotropie des Schwingungsbildes optischer Absorptionsbanden organischer Moleküle sichergestellt.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, aus der Anisotropie der optischen Absorption gelöster Moleküle einerseits und der Anisotropie der optischen Absorption von Kristallen andererseits auf die Orientierung der Moleküle im Kristall zu schließen.

Um derartigen Zusammenhängen nachzugehen, werden orientierende Messungen über die Anisotropie der Lichtabsorption an Kristallen von *p*-Nitrosodimethylanilin durchgeführt.

1. Problemstellung.

Wenn man den Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und chemischer Konstitution beschreibt, so pflegt man das Hauptgewicht auf die Lage der Absorptionsmaxima, sowie auf eine Feststellung ihrer Breite und Intensität zu legen. Untersuchungen solcher Art haben eine Reihe interessanter Feststellungen gebracht; wir nennen insbesondere die Aussage, daß die Existenz einzelner Absorptionsbanden oft in erster Näherung ganz bestimmten, sogenannten chromophoren Gruppen, zugeschrieben werden kann.

Die Aussage, daß diese Zuordnung in erster Näherung erfolge, soll dabei heißen: Die Existenz und ungefähre Lage der Absorptionsbande wird durch die chromophore Gruppe bestimmt, wobei aber der Rest des Moleküls auf die genaue Lage der Bande sehr wohl einen Einfluß ausübt.

Wenn man sich über die Vorgänge bei der Absorption und Emission von Licht ein genaueres Bild machen will, so muß man diese Feststellungen ergänzen durch Betrachtungen über die elektrischen Vorgänge, welche sich bei Betätigung der Absorptionsbanden abspielen. Es handelt sich, genauer gesagt, um die räumliche Beschaffenheit und die Richtungsverteilung der einer Absorptionsbande entsprechenden Schwingung.

Solange man sich mit einer ganz groben Vorstellung begnügen will, kann man das Vorhandensein einer Absorptionsbande (Frequenz ν_0) auf einen an der chromophoren Stelle des Moleküls lokalisierten Resonator (mit Eigenfrequenz ν_0) zurückführen. Es ist dann zu entscheiden, ob dieser Resonator isotrop oder anisotrop ist, d. h., ob er nach allen Richtungen in gleicher Weise schwingen kann oder nicht. In Wirklichkeit ist diese grobe Vorstellung nochmals etwas zu verbessern: Die elektrische Schwingung

im Molekül ist daselbst räumlich verteilt; sie ist also nicht auf punktförmige Resonatoren zurückzuführen, wenn auch durch eine Mehrzahl punktförmiger Resonatoren eine recht gute Beschreibung des tatsächlichen Verhaltens zu erzielen ist¹⁾.

Beziehung des Problems zur optischen Aktivität.

Die räumliche Beschaffenheit und die Richtungsverteilung der den Absorptionsbanden zuzuordnenden Resonatoren ist unter anderem die Grundlage für das Verständnis des natürlichen Drehungsvermögens optisch aktiver Verbindungen. Da wir tatsächlich von dieser Seite an das Problem herangetreten sind, sei einiges darüber gesagt:

Es ist die optische Drehung einer Verbindung stets auf die Drehungsbeiträge ihrer Absorptionsbanden zurückzuführen, und das optisch aktive Verhalten einer einzelnen isoliert liegenden Absorptionsbande ist durch ihre Intensität und durch die in Frage stehende Richtungsbeschaffenheit der Schwingung völlig bestimmt. Die Richtungsbeschaffenheit der Schwingung muß im Falle der optischen Aktivität von besonderer Art sein; es muß nämlich die elektrische Schwingung, welche zunächst an einer bestimmten (chromophoren) Gruppe lokalisiert ist, auf die benachbarten Teile des Moleküls übergreifen in solcher Weise, daß das der Absorptionsbande eigene Schwingungsbild auch nicht mehr näherungsweise durch einen einzigen Resonator, sondern durch eine Mehrzahl von zueinander windschief, aber synchron schwingenden Resonatoren beschrieben werden muß. Die gesamte Aufgabe der theoretischen Berechnung der absoluten Konfiguration optisch aktiver Stoffe läuft darauf hinaus, daß das Schwingungsbild einer bestimmten Absorptionsbande eines vorgegebenen Antipoden theoretisch ermittelt wird²⁾.

Was nun die Lösbarkeit einer solchen Aufgabe anbetrifft, so ist leicht zu sehen, daß sie im wesentlichen zwei Dinge zur Voraussetzung hat: 1. die Angaben, die wir über die Beschaffenheit der elektrischen Schwingungen an der chromophoren Gruppe selbst machen können und 2. die Angaben betreffend die Kopplungskräfte, welche das Übergreifen auf die Nachbarsubstituenten bewirken.

Die Erfahrungen über die Abhängigkeit der optischen Drehung von der chemischen Konstitution zeigen, in Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen, daß die Lösung des zweiten der obengenannten Teilprobleme in vielen Fällen einfach ist, daß also die über die Kopplungskräfte zu machenden Ansätze ziemlich genau festliegen. Infolgedessen liegt die Entscheidung meistens beim ersten Teilproblem, also bei der Frage nach der Be-

¹⁾ Vgl. hierzu W. KUHN, Naturwiss. **26** (1938) 305, insbesondere S. 309.

²⁾ W. KUHN und K. BEIN, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 335. Z. anorg. allg. Chem. **216** (1934) 321. W. KUHN, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 23. Naturwiss. **26** (1938) 289, 305. Daselbst weitere Literatur, auf welche wir weiter unten zurückkommen.

schaffenheit der an der chromophoren Stelle der Moleküle anzunehmenden Resonatoren (Beschaffenheit unter Vernachlässigung der Wechselwirkung mit den Nachbarsubstituenten). In diesem Punkte gehen die Ansichten verschiedener Autoren weit auseinander.

Frage nach der Isotropie oder Anisotropie chromophorer Gruppen.

W. KUHN hat in seinen Arbeiten über optische Aktivität (loc. cit., wie dort genannte frühere Arbeiten) von Beginn an darauf hingewiesen, daß chromophore Gruppen, insbesondere chromophore Gruppen, welche ein permanentes Dipolmoment tragen, auch in optischer Hinsicht normalerweise anisotrope Resonatoren sein werden, während M. BORN¹⁾ und mit ihm eine Reihe von weiteren Autoren die Ansicht vertreten, daß chromophore Gruppen stets isotrope Resonatoren seien.

Es gibt nun zwar, worauf W. KUHN hingewiesen hat, sowohl experimentelle als auch theoretische Argumente, welche zeigen, daß in der Regel die elektrische Schwingung bei Molekülen relativ zum Molekülgerüst anisotrop sein wird. Wir brauchen nur daran zu erinnern, daß bereits die optischen Eigenschaften eines Wasserstoffatoms, sobald sich dieses in einem elektrischen Felde befindet, mit Hilfe anisotroper (linearer und zirkularer) Resonatoren beschrieben werden müssen, während das Atom im feldfreien Zustande isotrop ist: Im elektrischen Felde findet tatsächlich eine Aufspaltung der Wasserstofflinien in sogenannte σ - und π -Komponenten statt (STARK-Effekt); d. h. es fallen die Wellenlängen für Schwingungen, welche parallel bzw. senkrecht zum äußeren Felde erfolgen, nicht zusammen.

Wenn bereits ein verhältnismäßig schwaches äußeres Feld eine solche Wirkung hervorbringt, ist ähnliches, aber in quantitativ höherem Maße zu erwarten von den starken Feldern, denen die Atome infolge der chemischen Bindung in Molekülen ausgesetzt sind. Schon bei zweiatomigen Molekülen ist tatsächlich zu unterscheiden zwischen Übergängen, bei welchen sich das Impulsmoment um die Kernverbindungsline der beiden Atome ändert, und anderen Übergängen, bei welchen das Impulsmoment konstant bleibt.

Bei komplizierteren Molekülen ist daher vorauszusehen, daß die beim isolierten Atom vorhandene, auf Entartung beruhende Isotropie gänzlich verschwinden wird und daß somit die einzelne Absorptionsbande einem nicht isotropen Vorgange entspricht.

Um noch einige Beobachtungen zu erwähnen, welche sich tatsächlich auf kompliziertere Moleküle beziehen, erinnern wir daran, daß man nach ZOCHER²⁾ eine orientierte Adsorption von Farbstoffmolekülen an kolloide Teilchen bewirken

¹⁾ M. BORN, Proc. Roy. Soc. London (A) **150** (1935) 84. E. U. CONDON, W. ALTAR und H. EYRING, J. chem. Physics **5** (1937) 753. E. U. CONDON, Rev. mod. Physics **9** (1937) 432. ²⁾ BERKMANN und ZOCHER, Kolloid-Beih. (AMBRONN-Festschrift) **23** (1926) 292.

kann und daß diese orientierten Farbstoffmoleküle einen praktisch totalen linearen Dichroismus aufweisen. Es sei auch an den oft sehr ausgeprägten Dichroismus der Kristalle organischer Farbstoffe erinnert.

Alle diese Argumente sprechen, wie gesagt, dafür, daß die elektrischen Schwingungen, welche den einzelnen Absorptionsbanden chromophorer Gruppen entsprechen, in der Regel stark anisotrop sind. Die Argumente sind aber zum Teil indirekt; insbesondere beziehen sich die an organischen Farbstoffen gemachten Beobachtungen auf adsorbierte und nicht auf freie Moleküle und im weiteren gestatten diese Betrachtungen auch keine Aussage darüber, welches denn in einem gegebenen Fall die tatsächliche Schwingungsrichtung an der ins Auge gefaßten chromophoren Gruppe sei.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns daher die Aufgabe gestellt, die Anisotropie der Lichtabsorption am freien, in einer Lösung suspendierten Molekül unmittelbar nachzuweisen.

Wir wählten zu diesem Zwecke eine Versuchssubstanz, deren Moleküle ein permanentes Dipolmoment besitzen. Bringen wir diese Substanz in Lösung, so ist es klar, daß hinsichtlich der Lichtabsorption in der Lösung zunächst keine Vorzugsrichtungen festzustellen sind, weil die Moleküle (oder deren Dipolachsen) sich in der Lösung völlig statistisch verteilen. Man erkennt aber, daß eine teilweise Orientierung der Moleküle eintritt, sobald wir an einer solchen Lösung ein homogenes elektrisches Feld anlegen. Falls sodann die der Absorptionsbande entsprechende elektrische Schwingung ihrerseits zur Dipolachse des Moleküls gerichtet ist, so sieht man, daß bei Anwesenheit des elektrischen Feldes ein parallel bzw. senkrecht zum Feldvektor schwingender Lichtstrahl verschieden stark absorbiert werden wird. Man versteht ferner, daß man aus dem Grad der Verschiedenheit dieser Absorption auf den Grad der Anisotropie der im Molekül erfolgenden optischen Schwingung wird schließen können.

Um bei gegebener Feldstärke eine möglichst gute Ausrichtung der Moleküle zu erhalten, haben wir als Untersuchungsobjekt eine Substanz mit großem Dipolmoment gewählt, nämlich das *p*-Nitrosodimethylanilin.



Die Moleküle dieser Substanz besitzen ein Dipolmoment

$$\mu = 6.9 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.u.}$$

Als Lösungsmittel wählten wir Hexan, weil diese Substanz nur wenig zu Wechselwirkung mit den darin gelösten Stoffen neigt und weil wir deshalb bei Wahl dieses Lösungsmittels am ehesten die Eigenschaften des freien, zu untersuchenden Moleküls erfassen.

2. Abhängigkeit des elektrischen Dichroismus von der äußeren Feldstärke sowie vom Dipolmoment und von der optischen Anisotropie der untersuchten Moleküle.

Wir müssen jetzt den erwarteten elektrischen Dichroismus in quantitative Beziehung zur angelegten Feldstärke sowie zum Dipolmoment und zur gesuchten optischen Anisotropie unserer Absorptionsbande setzen. Die theoretischen Betrachtungen, welche diese Beziehung herstellen, lehnen sich sehr eng an die LANGEVINSche Theorie des Paramagnetismus, sowie an die bekannten Theorien des elektrooptischen KERR-Effektes an. Gewisse Besonderheiten, welche davon herrühren, daß wir es im Unterschied zum KERR-Effekt nicht mit der Lichtbrechung, sondern mit der Absorption des Lichtes zu tun haben, machen eine kurze Zusammenstellung des Wesentlichen notwendig.

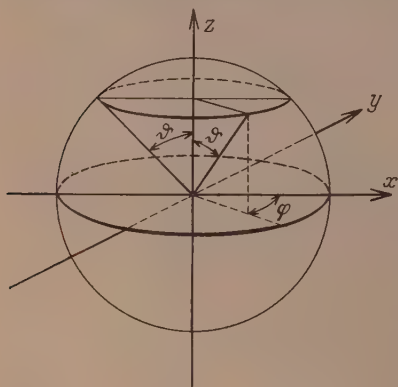


Abb. 1.

a) Orientierung im elektrischen Felde.

Die absorbierende Substanz befinde sich in Lösung; die Konzentration sei c Mol/l; die Anzahl von Molekülen pro Kubikzentimeter beträgt $N = N_L \cdot c / 1000$. Diese Lösung werde in ein elektrisches Feld von der Feldstärke \mathcal{E} gebracht. Die Feldrichtung falle in die z -Richtung eines Koordinatensystems. Die Orientierung der Dipolachse eines hervorgehobenen Moleküls ist dann, wie in Abb. 1 angedeutet,

durch die beiden Winkel φ und ϑ zu definieren. ϑ ist dabei der Winkel, den die Dipolachse mit der z -Richtung des Koordinatensystems einschließt. Die Energie eines Dipolmoleküls, dessen Dipolmoment gleich μ ist und dessen Dipolachse mit der Feldrichtung den Winkel ϑ einschließt, ist dann bekanntlich gleich

$$\mu = -\mu \mathcal{E} \cos \vartheta, \quad (1)$$

unabhängig von φ .

Auf Grund dieser Angaben und auf Grund des MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsgesetzes gilt jetzt für die Verteilung der Molekülachsen auf die Raum-

richtungen die Aussage, daß die Anzahl von Molekülen pro Kubikzentimeter, deren Dipolachse in das Raumwinkelement $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ fällt, gleich wird

$$dN = A \cdot e^{-\mu/kT} d\Omega = A \cdot e^{\mu \cos \vartheta/kT} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (2)$$

k ist dabei die BOLTZMANNsche Konstante, T die absolute Temperatur und A eine Proportionalitätskonstante, welche sich daraus bestimmt, daß

$$\int_{\vartheta=0}^{\vartheta=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=2\pi} dN = N = \frac{c}{1000} N_L$$

sein muß.

b) Definition der Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Molekülorientierung.

Da die Richtung der Dipolachse in dem von uns untersuchten *p*-Nitrosodimethylanilin die Vorzugsrichtung des Moleküls ist, werden wir diese Richtung und die dazu senkrechte als Bezugsrichtungen für das jetzt einzuführende Maß der für eine bestimmte Absorptionsbande vorhandenen Anisotropie benutzen. Um die weitere Definition klarzumachen, stellen wir uns vor, daß es uns gelingen würde, die sämtlichen N pro Kubikzentimeter der Lösung vorhandenen Moleküle mit ihrer Dipolachse parallel zur z -Achse des Koordinatensystems zu ordnen. Der Extinktionskoeffizient für Licht von der Frequenz ν , welches sich in der y -Richtung ausbreitet und dessen elektrischer Vektor in der z -Richtung schwingt, sei dann gleich $\alpha_1 \cdot c$. In einer Schicht von der Länge l cm würde also ein Lichtstrahl von der Intensität I_0 abgeschwächt auf die Intensität

$$I = I_0 e^{-\alpha_1 c \cdot l}.$$

α_1 ist somit ein Maß für das Absorptionsvermögen von Licht von der Frequenz ν , dessen elektrischer Vektor parallel zur Dipolachse des Moleküls schwingt.

Analog hierzu sei α_2 das Maß für das Absorptionsvermögen für Licht von der Frequenz ν , dessen elektrischer Vektor senkrecht zur Dipolachse des Moleküls schwingt; d. h., es ist $\alpha_2 c$ der Extinktionskoeffizient für einen Lichtstrahl, welcher sich in der y -Richtung ausbreitet und dessen elektrischer Vektor in der x -Richtung schwingt (falls auch hier die Dipolachsen sämtlich in der z -Richtung orientiert sind).

In Wirklichkeit ist die so definierte Größe α_2 ein Mittelwert. Unter den zur Dipolachse des Moleküls senkrechten Richtungen können und werden an sich wieder Unterschiede im Absorptionsvermögen auftreten; diese Unterschiede werden wir aber, da wir die Moleküle durch das elektrische Feld nicht hindern können, sich um ihre Dipolachse zu drehen, experimentell nicht feststellen können. Wir

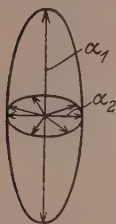


Abb. 2.

können auch sagen: Wir beschreiben das Absorptionsvermögen eines Moleküls, dessen Dipolachse in die z -Richtung weist, durch ein zweiachsiges Rotationsellipsoid mit den Achsen α_1 und α_2 (Abb. 2) (anstatt durch ein dreiachsiges Ellipsoid mit den Achsen α_1 , α_2 und α_3).

Die Durchführung der Berechnung unter Zugrundelegung eines dreiachsigen Ellipsoids würde keine Schwierigkeiten machen, würde aber in unserem Falle eine überflüssige Belastung sein. Es würde nämlich in unseren Endformeln an Stelle von α_2 einfach $\frac{1}{2}(\alpha_2 + \alpha_3)$ auftreten.

c) Abhängigkeit des Dichroismus vom Grade der Orientierung.

Wenn wir bei vollständiger Orientierung der Moleküle an einem in der x -Richtung sich ausbreitenden Lichtstrahl die Extinktionskoeffizienten $\alpha_1 c$ und $\alpha_2 c$ feststellen würden, je nachdem der elektrische Vektor des Lichtstrahls parallel oder senkrecht zur Feldrichtung schwingt, so wird der beobachtete Dichroismus bei unvollkommener Orientierung schwächer werden. Um den Dichroismus bei dem durch

Gleichung (2) gegebenen Orientierungsgrade zu finden, haben wir folgendes zu berücksichtigen:

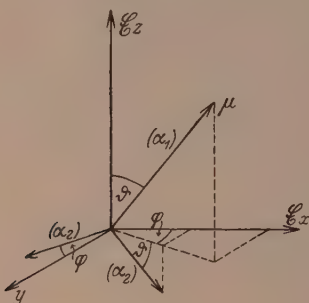


Abb. 3.

Ein Molekül, dessen Dipolachse die in Abb. 1 bzw. Abb. 3 durch die Winkel ϑ und φ gekennzeichnete Richtung einnimmt, betätigt gegenüber einem Lichtstrahl, dessen elektrischer Vektor in der z -Richtung schwingt, einen Extinktionskoeffizienten von der Größe

$$\alpha_p = \alpha_1 \cos^2 \vartheta + \alpha_2 \sin^2 \vartheta \quad (3)$$

und gegenüber einem Lichtstrahl, dessen elektrischer Vektor in der x -Richtung schwingt, einen Extinktionskoeffizienten

$$\left. \begin{aligned} \alpha_s &= \alpha_1 \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \alpha_2 \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \alpha_3 \sin^2 \vartheta \\ &= (\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \alpha_2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Auf Grund dieser Angabe und der durch die Beziehung (2) gegebenen Verteilung der Dipolachsen auf die Raumwinkelemente finden wir für die Mittelwerte $\bar{\alpha}_p$ und $\bar{\alpha}_s$, also für den mittleren oder effektiven Extinktionskoeffizienten parallel und senkrecht zum angelegten elektrischen Felde:

$$\bar{\alpha}_p = \frac{\iint \alpha_p dN}{\iint dN} = \frac{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} A e^{(\mu \mathcal{E}/kT) \cos \vartheta} (\alpha_1 \cos^2 \vartheta + \alpha_2 \sin^2 \vartheta) \sin \vartheta d\varphi d\vartheta}{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} A e^{(\mu \mathcal{E}/kT) \cos \vartheta} \sin \vartheta d\varphi d\vartheta}$$

$$\bar{\alpha}_s = \frac{\iint \alpha_s dN}{\iint dN} = \frac{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} A e^{(\mu \mathcal{E}/kT) \cos \vartheta} [(\alpha_1 - \alpha_2) \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi + \alpha_2] \sin \vartheta d\varphi d\vartheta}{\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\vartheta=0}^{\pi} A e^{(\mu \mathcal{E}/kT) \cos \vartheta} \sin \vartheta d\varphi d\vartheta}.$$

In diesen Ausdrücken hebt sich die Konstante A , da sie sowohl im Zähler als auch im Nenner als Faktor auftritt, weg, ebenso der bei der Integration über φ auftretende Faktor 2π . In solcher Weise erhalten wir, wenn wir noch zur Abkürzung

$$\frac{\mu \mathcal{E}}{kT} = a, \quad \cos \vartheta = w \quad (5)$$

und infolge hiervon $-\sin \vartheta d\vartheta = dw$ setzen:

$$\bar{\alpha}_p = \frac{-\int_{-1}^{+1} e^{aw} (\alpha_1 w^2 + \alpha_2 [1 - w^2]) dw}{-\int_{-1}^{+1} e^{aw} dw} \quad (6)$$

und

$$\bar{\alpha}_s = \frac{-\int_{-1}^{+1} e^{aw} [(\alpha_1 - \alpha_2)^{1/2} (1 - w^2) + \alpha_2] dw}{-\int_{-1}^{+1} e^{aw} dw}. \quad (7)$$

Das in den Nennern von (6) und (7) auftretende Integral ergibt

$$\int_{-1}^{+1} e^{aw} dw = \frac{1}{a} \left[e^{aw} \right]_{-1}^{+1} = \frac{e^a - e^{-a}}{a},$$

während wir für den Zähler von (6) erhalten:

$$\left. \begin{aligned} \int_{-1}^{+1} e^{aw} (\alpha_1 w^2 - \alpha_2 w^2 + \alpha_2) dw &= (\alpha_1 - \alpha_2) \int_{-1}^{+1} e^{aw} w^2 dw + \alpha_2 \int_{-1}^{+1} e^{aw} dw \\ &= (\alpha_1 - \alpha_2) \left[\frac{e^{aw} w^2}{a} - \frac{2e^{aw}}{a^2} w + \frac{2}{a^3} e^{aw} \right]_{-1}^{+1} + \alpha_2 \left[\frac{e^{aw}}{a} \right]_{-1}^{+1} \\ &= (\alpha_1 - \alpha_2) \left[\frac{e^a - e^{-a}}{a} - 2 \frac{e^a + e^{-a}}{a^2} + 2 \frac{e^a - e^{-a}}{a^3} \right] + \alpha_2 \frac{e^a - e^{-a}}{a} \end{aligned} \right\} \quad (6a)$$

und für den Zähler von (7):

$$\left. \begin{aligned} & \int_{-1}^{+1} e^{aw} \left[(\alpha_1 - \alpha_2) (1 - w^2)^{\frac{1}{2}} + \alpha_2 \right] dw \\ &= - \int_{1-}^{+1} \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} e^{aw} w^2 dw + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \int_{-1}^{+1} e^{aw} dw \\ &= - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} \left[\frac{e^{aw} w^2}{a} - 2 \frac{e^{aw}}{a^2} w + \frac{2}{a^3} e^{aw} \right]_{-1}^{+1} + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \left[\frac{e^{aw}}{a} \right]_{-1}^{+1} \\ &= - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} \left[\frac{e^a - e^{-a}}{a} - 2 \frac{e^a + e^{-a}}{a^2} + 2 \frac{e^a - e^{-a}}{a^3} \right] + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \left[\frac{e^a - e^{-a}}{a} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (7a)$$

Setzen wir die damit angegebenen Integrale in die Beziehungen (6) und (7) ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_p &= (\alpha_1 - \alpha_2) \left[1 - \frac{2}{a} \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} + \frac{2}{a^2} \right] + \alpha_2 \left\{ \right. \\ &= \alpha_1 - 2(\alpha_1 - \alpha_2) \frac{1}{a} \left\{ \text{Cotg } a - \frac{1}{a} \right\} \left. \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

und

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_s &= - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{2} \left[1 - \frac{2}{a} \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} + \frac{2}{a^2} \right] + \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \left\{ \right. \\ &= \alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{1}{a} \left\{ \text{Cotg } a - \frac{1}{a} \right\}. \left. \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

Die in Beziehung (5) zur Abkürzung eingeführte Größe $a = \mu \mathfrak{E} / kT$ ist bei den in Flüssigkeiten anwendbaren Feldstärken eine kleine Größe; bei den später beschriebenen Versuchen haben wir nämlich beispielsweise $\mu = 6 \cdot 9 \cdot 10^{-18}$, $\mathfrak{E} = 2 \cdot 10^4$ Volt/cm $= 2 \cdot 10^4 / 300$ e.s.E., $k = 1 \cdot 37 \cdot 10^{-16}$, $T = 290^\circ$ abs. und somit:

$$a = \frac{\mu \mathfrak{E}}{kT} = \frac{6 \cdot 9 \cdot 10^{-18} \cdot 2 \cdot 10^4}{3 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 37 \cdot 10^{-16} \cdot 2 \cdot 9 \cdot 10^2} = 1 \cdot 16 \cdot 10^{-2}.$$

Infolgedessen werden wir den in den Beziehungen (8) und (9) rechts vorkommenden Faktor $1/a \{ \text{Cotg } a - 1/a \}$ nach Potenzen von a entwickeln. Wir erhalten dafür in bekannter Weise:

$$\frac{1}{a} \left\{ \text{Cotg } a - \frac{1}{a} \right\} = \frac{1}{3} - \frac{a^2}{45} + \dots \quad (10)$$

Durch Einsetzen in (8) und (9) ergibt sich dann, wenn wir uns mit der in (10) angegebenen Näherung begnügen:

$$\bar{\alpha}_p = \alpha_1 - 2(\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{1}{3} - \frac{a^2}{45} \right) = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} + 2(\alpha_1 - \alpha_2) \frac{a^2}{45} \quad (11)$$

$$\text{und} \quad \bar{\alpha}_s = \alpha_2 + (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{1}{3} - \frac{a^2}{45} \right) = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} - (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{a^2}{45}. \quad (12)$$

Den beiden Beziehungen (11) und (12) entnehmen wir, daß im feldfreien Zustande, also im Falle $a=0$ die effektiven Extinktionskoeffizienten unserer Substanz für Licht, welches parallel und senk-

recht zum (gedachten) Felde schwingt, übereinstimmen. Es ist dann nämlich

$$\bar{\alpha}_p = \bar{\alpha}_s = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} = \alpha. \quad (13)$$

α in Beziehung (13) wäre offenbar der gewöhnliche Absorptionskoeffizient der Substanz. Polarisiertes oder nichtpolarisiertes Licht von der Intensität I_0 würde also beim Durchlaufen einer Schicht der Lösung von der Konzentration c und der Schichtlänge l abgeschwächt auf

$$I = I_0 e^{-\alpha c l} = I_0 e^{-c l (\alpha_1 + 2\alpha_2)/3}. \quad (13a)$$

Bemerkung über Spezialfälle: Lassen wir in Beziehung (13) die Größe $\alpha_2 \rightarrow 0$ werden, d. h. betrachten wir den Spezialfall, daß nur Licht, welches parallel zur Dipolachse des Moleküls schwingt, absorbiert wird, so ist $\bar{\alpha}_p = \bar{\alpha}_s = \alpha_1/3$. Es ist dann der Absorptionskoeffizient gleich $1/3$ von dem Werte, den wir beobachten würden, wenn wir alle Moleküle parallel ordnen und den elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes parallel zur Molekülachse würden schwingen lassen.

Wäre dagegen $\alpha_1 \rightarrow 0$, so wäre $\bar{\alpha}_p = \bar{\alpha}_s = 2\alpha_2/3$. Der Absorptionskoeffizient würde dann $2/3$ von dem Werte betragen, den wir beobachten würden, wenn wir alle Moleküle parallel ordnen und den elektrischen Vektor des einfallenden Lichtes senkrecht zur Dipolachse des Moleküls schwingen lassen. Der Umstand, daß der Faktor hier $2/3$ und nicht $1/3$ heißt, rührt davon her, daß das Molekül (nach Abb. 2) in zwei zueinander senkrechten Richtungen den Extinktionskoeffizienten α_2 , jedoch nur in einer Richtung den Extinktionskoeffizienten α_1 betätigt.

d) Bedingungen für die Beobachtbarkeit des elektrischen Dichroismus.

Die Tatsache, daß (nach Gleichung (11) und (12)) die effektiven Extinktionskoeffizienten α_p und α_s bei Gegenwart eines elektrischen Feldes ($\alpha \neq 0$) verschieden ausfallen, erfaßt formelmäßig und quantitativ den gesuchten elektrischen Dichroismus: Zwei Lichtstrahlen, von denen der eine parallel, der andere senkrecht zum elektrischen Felde schwingt und die beim Eintritt in das Medium dieselbe Intensität I_0 besaßen, verlassen die Substanz, deren Schichtlänge gleich l sei, mit ungleicher Intensität.

Der parallel zum Felde schwingende Strahl tritt aus mit einer Intensität

$$I_p = I_0 e^{-\bar{\alpha}_p c l}$$

und der senkrecht zum Felde schwingende Strahl mit einer Intensität

$$I_s = I_0 e^{-\bar{\alpha}_s c l}.$$

Der Intensitätsunterschied ist also

$$I_s - I_p = I_0 (e^{-\bar{\alpha}_s c l} - e^{-\bar{\alpha}_p c l}). \quad (14)$$

Wie wir durch Betrachtung des Zahlenbeispiels bereits gezeigt haben, ist wegen der Kleinheit der praktisch anwendbaren Feldstärken \mathcal{E}

die Größe a (Gleichung (5)), welche in (11) und (12) auftritt, nur sehr klein; $\bar{\alpha}_s$ und α_p werden infolgedessen nahezu gleich groß, und darum wird auch der Unterschied $I_s - I_p$ (Gleichung (14)) schwer feststellbar.

Um möglichst kleine Unterschiede noch feststellen zu können, haben wir, wie noch genauer ausgeführt wird, parallel und senkrecht zum angelegten Felde schwingende Strahlen von gleicher Eintrittsintensität gemeinsam die im elektrischen Felde befindliche Lösung durchsetzen lassen, und wir haben die Ungleichheit der austretenden Intensitäten dadurch festgestellt, daß die beiden austretenden Strahlen räumlich voneinander getrennt auf zwei gegeneinander geschaltete Photozellen (Kompensationsschaltung) gelenkt wurden. Wenn die von den Photozellen gelieferten Ströme vor Anlegung des Feldes sich genau kompensierten, so äußerte sich ein durch das Feld hervorgerufener elektrischer Dichroismus darin, daß die Kompensation durch das Feld gestört wurde. Der zu beobachtende, durch den Dichroismus bewirkte Strom war dann proportional der in (14) festgehaltenen Größe $I_s - I_p$. Es ist wesentlich, daß bei dieser Meßmethode der absolute Betrag $I_s - I_p$ die für die Beobachtbarkeit und Meßbarkeit des Effektes wesentliche Größe ist. Es mußte infolgedessen unser Bestreben sein, diesen absoluten Unterschied $I_s - I_p$ möglichst groß zu machen. (Auf den relativen Unterschied $(I_s - I_p)/I_s$ kommt es bei unserer Meßmethode nicht an.)

Um nun die für unsere Meßmethode optimale Bedingung zu finden, betrachten wir die Beziehung (14) etwas genauer. Insbesondere setzen wir darin die Werte von $\bar{\alpha}_s$ und α_p aus (11) und (12) ein. Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} \Delta I = I_s - I_p &= I_0 [e^{-\alpha_s c l} - e^{-\alpha_p c l}] \\ &= I_0 e^{-c l (\alpha_1 + 2\alpha_2)/3} [e^{(\alpha_1 - \alpha_2)(a^2/45) c l} - e^{-(\alpha_1 - \alpha_2)(2a^2/45) c l}]. \end{aligned}$$

Wir berücksichtigen jetzt, daß die Größe a^2 in den Exponenten vorstehenden Ausdrucks klein ist, und erhalten durch Reihenentwicklung der in der eckigen Klammer stehenden Differenz:

$$\begin{aligned} e^{(\alpha_1 - \alpha_2)(a^2/45) c l} - e^{-(\alpha_1 - \alpha_2)(2a^2/45) c l} \\ = 1 + (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{a^2}{45} c l - 1 + (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{2a^2}{45} c l = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{a^2}{15} c l. \end{aligned}$$

Indem wir das in den Ausdruck für ΔI einsetzen, erhalten wir

$$\Delta I = I_0 e^{-c l (\alpha_1 + 2\alpha_2)/3} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{a^2}{15} \cdot c l. \quad (15)$$

Aus dieser Beziehung ersehen wir, daß bei gegebener Konzentration c und gegebenen Extinktionskoeffizienten α_1 und α_2 sowie bei ge-

gegebenem Werte von a der den Effekt darstellende Intensitätsunterschied ΔI durchaus von der Schichtlänge l abhängt. Um die für die Beobachtung des Effektes optimale Schichtlänge $l_{\text{opt.}}$ zu finden, differenzieren wir den Ausdruck (15) nach l und setzen den Differentialquotienten gleich Null. Wir erhalten

$$\frac{d\Delta I}{dl} = I_0 \cdot \left(-\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} c \right) e^{-cl(\alpha_1 + 2\alpha_2)/3} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{a^2}{15} cl \\ + I_0 e^{-cl(\alpha_1 + 2\alpha_2)/3} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{a^2}{15} \cdot c = 0$$

oder

$$-\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} c \cdot l_{\text{opt.}} + 1 = 0, \\ \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} c l_{\text{opt.}} = 1; \quad l_{\text{opt.}} = \frac{3}{(\alpha_1 + 2\alpha_2) c}. \quad (16)$$

Unter Berücksichtigung dessen, was im Anschluß an die Beziehungen (11ff.) gesagt wurde, können wir dieses Ergebnis anschaulich so ausdrücken:

Wenn $\Delta I = I_s - I_p$ einen möglichst großen Betrag erhalten soll, so muß nach Gleichung (16) und (13)

$$\frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} c l_{\text{opt.}} = \alpha c l_{\text{opt.}} = 1$$

sein. Nach Gleichung (13a) heißt das weiter: ΔI erhält dann den maximal möglichen Betrag, wenn Konzentration und Schichtdicke der verwendeten Lösung so gewählt sind, daß $I = I_0 e^{-1}$ wird, also dann, wenn bei Abschaltung des elektrischen Feldes das einfallende Licht genau auf den eten Teil seiner ursprünglichen Intensität abgeschwächt wird. Diese Optimumsbedingung haben wir selbstverständlich bei den im nachstehenden beschriebenen Messungen berücksichtigt.

Um einen weiteren Einblick in die bei der Meßanordnung anzustrebende Genauigkeit zu bekommen, wollen wir im folgenden noch die Größenordnung der nach (15) und (16) unter günstigsten Bedingungen zu erwartenden Werte von ΔI bzw. von $\Delta I/I$ feststellen. Wie erwähnt, ist die aus der Substanz nach Durchlaufung der Schichtlänge l austretende Lichtintensität (bei Vernachlässigung der durch das Feld hervorgerufenen Effekte) nach Gleichung (13a) gleich

$$I = I_0 e^{-cl(\alpha_1 + 2\alpha_2)/3},$$

so daß wir durch Einsetzen in (15) erhalten

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I_s - I_p}{I} = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{a^2}{15} cl.$$

Wenn wir hierin für l die optimale Länge $l_{\text{opt.}}$ aus (16) einsetzen, wird hieraus

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{opt.}} = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{a^2}{15} \cdot \frac{3}{\alpha_1 + 2\alpha_2}. \quad (17)$$

Wir sehen, daß bei Wahl der optimalen Schichtlänge und Konzentration der Lösung die Größe des zu beobachtenden Effektes nur noch von der Feldstärke abhängt, (welche nach Gleichung (5) mit a proportional ist), sowie von den Größen α_1 und α_2 , welche nach Abb. 2 das Absorptionsvermögen des Moleküls parallel und senkrecht zur Dipolachse festlegen. Selbstverständlich würde im Falle $\alpha_1 = \alpha_2$, d. h. bei fehlendem Dichroismus, der Feldeffekt gleich Null werden. Von maximaler Größe wird der Feldeffekt, wenn nicht nur Schichtlänge und Konzentration der Lösung richtig gewählt sind, sondern wenn auch noch der Unterschied der Absorptionskoeffizienten des festgehaltenen Moleküls parallel und senkrecht zur Dipolachse möglichst groß wird, also insbesondere in dem Falle, daß entweder α_2 oder α_1 völlig verschwindet. (Das würde dem Falle entsprechen, daß das Molekül überhaupt nur entweder parallel oder nur senkrecht zur Dipolachse einen endlichen Absorptionskoeffizienten besitzt.)

Es zeigt sich, daß der in diesem extremen Falle (bei steter Wahrung der Optimalschichtlänge) zu beobachtende Wert von $\Delta I/I$ etwas verschieden ausfällt je nachdem α_2 oder aber $\alpha_1 = 0$ gesetzt wird. Der Vollständigkeit halber wollen wir diese beiden Fälle gesondert nacheinander betrachten:

Falls α_2 den Wert Null, α_1 dagegen einen endlichen Wert besitzt, d. h. also, falls das Molekül überhaupt nur Licht absorbiert, dessen elektrischer Vektor parallel zur Dipolachse des Moleküls schwingt, so erhalten wir durch Einsetzen des Wertes $\alpha_2 = 0$ in die Beziehung (17):

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{opt.}} = \frac{a^2}{5}. \quad (17a)$$

Falls andererseits $\alpha_1 = 0$ ist, während α_2 einen endlichen Wert hat, d. h. wenn nur Licht, welches senkrecht zur Dipolachse des Moleküls schwingt, absorbiert wird, so erhalten wir analog durch Einsetzen des Wertes $\alpha_1 = 0$ in die Beziehung (17):

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{opt.}} = -\frac{a^2}{10}. \quad (17b)$$

Die möglichen extremen Werte sind also nicht nur dem Vorzeichen, sondern auch dem Betrag nach etwas verschieden, je nachdem ein totaler Dichroismus des Mole-

küls dadurch verwirklicht wird, daß in Abb. 2 einmal der Wert von α_2 , ein andermal der von α_1 gleich Null wird.

Wir wollen jetzt die bei unseren Versuchsbedingungen möglicherweise auftretenden $\Delta I/I$ -Werte auch zahlenmäßig abschätzen. Zu diesem Zwecke erinnern wir daran, daß die in (17a) und (17b) übriggebliebene maßgebende Größe $a = \mu \mathcal{E}/kT$ in dem von uns praktisch untersuchten Falle beispielsweise den Zahlenwert $1.16 \cdot 10^{-2}$ bekommt. In solchem Falle wird nach (17a)

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{opt.}} = \frac{(1.16)^2 \cdot 10^{-4}}{5} = 2.7 \cdot 10^{-5} = \frac{1}{37000}$$

und im Falle von (17b) gleich

$$\frac{1.16^2 \cdot 10^{-4}}{10} = 1.34 \cdot 10^{-5} = \frac{1}{75000}.$$

Eine Apparatur, mit welcher der gesuchte Effekt beobachtet werden soll, muß also gestatten, Intensitätsunterschiede $\Delta I/I$ von der Größenordnung 10^{-5} mit angemessener Genauigkeit festzustellen.

Zum Schlusse dieses Abschnittes stellen wir noch fest: Falls Konzentration und Schichtdicke nicht genau so getroffen sind, daß die Bedingung (16) erfüllt ist, so haben wir $\Delta I/I$ aus Beziehung (14) zu bestimmen. Wir erhalten dann:

$$\frac{\Delta I}{I} = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{a^2}{15} \cdot cl = (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{a^2}{15} \cdot \frac{3}{\alpha_1 + 2\alpha_2} \ln \frac{I_0}{I}. \quad (18)$$

Für den Fall, daß $\alpha_2 = 0$ ist, erhalten wir dann anstatt (17a):

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{a^2}{5} \ln \frac{I_0}{I}. \quad (18a)$$

Und für den Fall, daß $\alpha_1 = 0$ ist, anstatt (17b):

$$\frac{\Delta I}{I} = -\frac{a^2}{10} \ln \frac{I_0}{I}. \quad (18b)$$

In einem tatsächlichen Versuch, bei welchem weder α_1 noch α_2 exakt gleich Null wird, gilt selbstverständlich die Beziehung (18). Sie lautet, etwas anders geschrieben:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} 3 = \frac{\Delta I}{I} \frac{15}{a^2} \cdot \frac{1}{\ln I_0/I}. \quad (19)$$

Wir sehen, daß wir die in dieser Gleichung links stehende Größe, und damit auch α_1/α_2 (Gestalt der Ellipse, Abb. 2) finden können, wenn experimentell (rechter Hand in Gleichung (19)) bestimmt wird: $\Delta I = I_s - I_p$, die durchtretende Intensität I , Abschwächung des Lichtes durch die benutzte Lösung: I_0/I , und schließlich die nach Gleichung (5) durch Feldstärke und Temperatur bestimmte Größe a .

Die extremen Werte, welche die linke Seite von (19) annehmen kann, sind die Werte $+3$ (für den Fall $\alpha_1 > \alpha_2$; $\alpha_2 = 0$) und $-3/2$ (für den Fall $\alpha_2 > \alpha_1$; $\alpha_1 = 0$). Man muß, wenn die theoretischen Betrachtungen richtig sind, verlangen, daß die durch experimentelle Daten bestimmte rechte Seite von (19) Werte annehmen muß, welche zwischen diesen beiden Zahlen ($+3$ und $-3/2$) liegen. Wir werden sehen, daß diese Bedingung bei allen unseren Messungen erfüllt war. Wir wenden uns damit zur tatsächlichen Bestimmung der nach Gleichung (19) geforderten Größen I_0 , I , ΔI und a .

3. Absorptionsspektrum von *p*-Nitrosodimethylanilin in Hexan.

Abb. 4 zeigt das von uns aufgenommene Absorptionsspektrum von *p*-Nitrosodimethylanilin in Hexan. Als Abszisse sind die Wellenlängen in Å, als Ordinate die Logarithmen des molekularen Absorp-

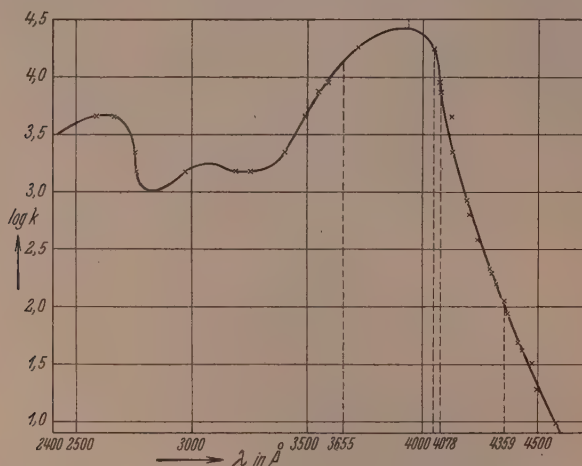


Abb. 4. Absorption von *p*-Nitrosodimethylanilin in Hexan.

tionskoeffizienten k aufgetragen. Der molekulare Absorptionskoeffizient k ist seinerseits dadurch definiert, daß ein Lichtstrahl von der anfänglichen Intensität I_0 durch eine Schicht von der Länge l cm einer Lösung von der Konzentration c Mol/l auf die Intensität $I = I_0 \cdot 10^{-kcl}$ abgeschwächt wird. Der molekulare Absorptionskoeffizient steht infolge der angegebenen Definition mit den in dem vorstehenden

Abschnitte angeführten Werten α_1 und α_2 und α [vgl. Gleichung (13)] in der Beziehung

$$k = 0.4343 \cdot \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3}.$$

Wir entnehmen aus Abb. 4, daß die Absorption von *p*-Nitrosodimethylanilin etwas oberhalb 4500 Å beginnt, gegen das Kurzwellige stark ansteigt und daß sie ein erstes und starkes Maximum bei der Wellenlänge $\lambda = 3940$ Å erreicht. Es ist wahrscheinlich, daß ein großer Teil der hier beobachteten Absorption auf das Vorhandensein der *NO*-Gruppe zurückzuführen ist.

Unsere Messungen über elektrischen Dichroismus wurden mit Wellenlängen, welche dem Bereiche dieser ersten Absorptionsbande entsprechen, durchgeführt. In Abb. 4 sind durch gestrichelte Vertikalen die Wellenlängen angedeutet, bei welchen die nachstehenden Messungen ausgeführt wurden. Es handelt sich um die starken Linien des Quecksilberspektrums bei $\lambda = 4359$ Å, bei 4067 bis 4078 Å und bei 3655 Å.

Es sei im übrigen erwähnt, daß Messungen über die Absorption von Nitrosodimethylanilin in Wasser und Salzsäure mitgeteilt sind von CUSTERS und DIPPEL¹⁾ sowie halbquantitative Messungen (Logarithmen der Schichtdicken, in welchen das Licht „vollständig“ absorbiert wird) von A. BURAWOY²⁾ in den Lösungsmitteln Methylalkohol, Äthylalkohol und Äther. Die von uns in Hexan gegebene Absorption stimmt qualitativ gut mit der in Äther beobachteten überein, unterscheidet sich dagegen hinsichtlich der Lage der Banden stark von der in Äthylalkohol, Methylalkohol und Wasser beobachteten Absorption.

4. Meßanordnung.

Im nachstehenden geben wir an Hand von Abb. 5 eine genauere Beschreibung der zur Beobachtung des Photodichroismus benutzten Meßanordnung.

Q in Abb. 5 ist die Lichtquelle, eine Quarz-Quecksilberlampe, welche in ein Blechgehäuse eingeschlossen war und welche mit Hilfe der 80-Volt-Hausleitung betrieben wurde. Über die Notwendigkeit, für völlig ruhiges und gleichmäßiges Brennen der Lampe Sorge zu tragen, werden wir nach Besprechung der Gesamtaufstellung einiges anfügen.

¹⁾ J. F. H. CUSTERS und C. J. DIPPEL, Z. Physik **86** (1933) 516.

²⁾ A. BURAWOY, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3155; **64** (1931) 462.

Das von Q kommende Licht wird mit Hilfe einer Linse L_1 (Abb. 5) auf den Spalt S_1 eines Monochromators M unter Zwischenschaltung

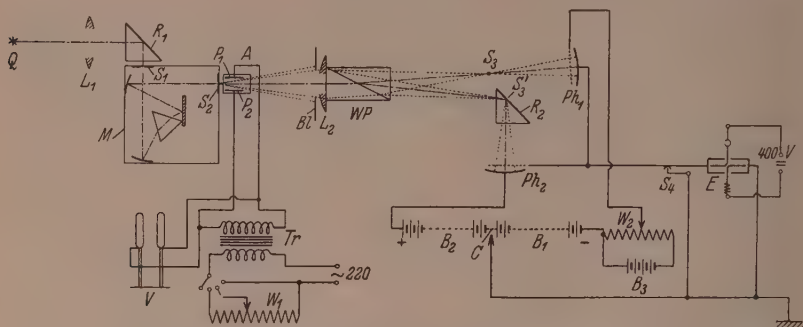


Abb. 5. Anordnung zur Messung des elektrischen Dichroismus von Lösungen.

eines total reflektierenden Quarzprismas R_1 abgebildet. Die Zwischenschaltung des Prismas R_1 ist an sich nicht notwendig. Sie erfolgte lediglich aus geometrischen Gründen zur Anpassung an gegebene Platzverhältnisse.

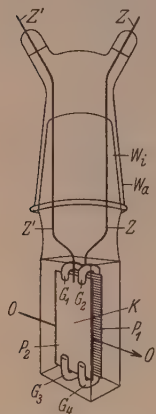


Abb. 6. Meßgefäß
(Teil A der Abb. 5).

Unmittelbar hinter dem Austrittsspalt S_2 des Monochromators M befindet sich das Quarzgefäß A , welches zur Aufnahme der absorbierenden, im elektrischen Felde zu untersuchenden Lösung bestimmt ist. Dieses Gefäß ist in Abb. 6 genauer aufgezeichnet. Der untere Teil des Gefäßes ist ein Quader, bestehend aus planparallelen, miteinander verschmolzenen, doppelbrechungsfreien Quarzglasplatten, der obere Teil dagegen ist ein Schliffstück W_i (Innenschliff), selbstverständlich ebenfalls aus Quarzglas. Der zu diesem Innenschliff passende Außenschliff W_a besteht aus Glas. Er trägt, an Zuführungsdrähten Z, Z' befestigt, den Kondensator K . Der letztere besteht seinerseits aus den beiden Platten P_1 und P_2 , welche durch vier aufgekittete Glasbügel G_1, G_2, G_3 und G_4 gegeneinander isoliert und in konstantem Abstand von 0,5 cm gehalten werden. Die Länge des Kondensators (Länge, gemessen in Richtung $O-O$ des durchtretenden Lichtstrahles) betrug 2,08 cm. Dieser Kondensator konnte also, da er an den Zuleitungsdrähten Z, Z' und damit am Außenschliff W_a befestigt

war, durch W_i in den Quader eingeführt werden und saß in diesem Gefäß, sobald W_a auf W_i gesetzt wurde, völlig fest.

Die zwischen den Platten P_1, P_2 anzulegende Spannung von etwa 10000 Volt wurde durch einen Transformator Tr (Abb. 5) erzeugt und mit Hilfe eines Hochspannungsvoltmeters V nach STARKE-SCHRÖDER gemessen.

Nach Durchlaufen des Kondensatorgefäßes A tritt der monochromatische und unpolarisierte Lichtstrahl durch eine Quarzglaslinse L_2 in ein WOLLASTON-Prisma (W. P.) (Abb. 5) ein. Durch dieses Prisma wird der Strahl in zwei zueinander senkrecht polarisierte Komponenten zerlegt, und zwar ist das Prisma so gestellt, daß eine Zerlegung eintritt in einen Strahl mit vertikal und einen mit horizontal schwingendem elektrischem Vektor. Das ist, wenn wir die Abb. 5 betrachten, gleichbedeutend mit einer Trennung des Anteils des Lichtes, welches im Gefäß A senkrecht zum angelegten Felde schwingt von dem Lichte, welches in A parallel zum angelegten Felde schwingt. Die beiden Anteile lassen sich, da durch die Linse L_2 Bilder des Spaltes S_2 an der Stelle S_3, S'_3 erzeugt werden, dadurch quantitativ voneinander trennen, daß der eine dieser Strahlen durch ein bei S'_3 aufgestelltes Umkehrprisma R_2 um 90° aus seiner Richtung abgelenkt wird, während der bei S_3 durchtretende Lichtstrahl unabgelenkt weitergeht. Es wird in solcher Weise erreicht, daß der vertikal schwingende (in Abb. 5 der obere Lichtstrahl) in der Photozelle Ph_1 , der horizontal schwingende Lichtstrahl in der Photozelle Ph_2 aufgefangen wird. Die benutzten Photozellen waren von der Firma Preßler vollkommen aus geschmolzenem Quarz hergestellt. Sie waren mit Na beschickt und mit Edelgas gefüllt. Sie arbeiteten, wie bereits erwähnt, bei einer Betriebsspannung von etwa 100 Volt.

Es ist notwendig, daß das aus A austretende Licht quantitativ, d. h. ohne irgendwelche Verluste durch Blenden usw. zu erfahren, aufgeteilt und auf die Photozellen zur Einwirkung gebracht wird. Die Linse L_2 sowie die Öffnung des WOLLASTON-Prismas (W. P.) mußten daher so gehalten sein, daß keine auch nur teilweise Ausblendung der Lichtstrahlen stattfand. Andernfalls würden geringste Erschütterungen oder geringste Verschiebungen in der Lichtquelle Q den Intensitätsunterschied der auf Ph_1 und Ph_2 fallenden Strahlen unzulässig stark beeinflussen.

Die Photozellen Ph_1 und Ph_2 erhielten ihre Betriebsspannungen in der aus Abb. 5 ersichtlichen Weise aus Akkumulatorenbatterien B_1

und B_2 . Die Spannung betrug an der Anode der Zelle Ph_1 etwa +100 Volt gegen Erde, an der Kathode der Zelle Ph_2 etwa -100 Volt gegen Erde. Da die Kathode der Zelle Ph_1 mit dem Elektrometer E verbunden ist, erkennt man, daß die Belichtung von Ph_1 eine positive Aufladung des Elektrometers, die Belichtung der Zelle Ph_2 dagegen eine negative Aufladung bewirken muß. Bei genau gleicher Intensität der beiden Photoströme ist daher die Aufladung des Elektrometers genau gleich Null. Die Kompensation der Photoströme wurde in erster Näherung dadurch erreicht, daß man die ganze Batterie $B_1 + B_2$ (200 Volt) an einer geeigneten Stelle in der Mitte (Punkt c in Abb. 5) erdete. Die genaue Kompensation erfolgte sodann mit Hilfe einer kleinen, der Zelle Ph_2 erteilten Zusatzspannung. Die kleine stets zu verändernde Zusatzspannung wurde durch Potentiometerschaltung erzeugt (in Abb. 5 angedeutet durch den Widerstand W_2 [20 000 Ω] und eine 6-Volt-Batterie B_3).

Das Elektrometer E (Abb. 5) war ein Binanten-Elektrometer nach DOLEZALEK¹⁾. Es war in solcher Weise geschaltet, daß die eine Nadelhälfte ein konstantes Hilfspotential von +200, die andere eins von -200 Volt erhielt. Dabei war die eine Dosenhälfte geerdet, die andere in der aus Abb. 5 ersichtlichen Weise mit den Photozellen verbunden. S_4 war ein Schalter, mit dessen Hilfe auch diese Dosenhälfte zur Herbeiführung der Nullage geerdet werden konnte.

Die von den Photozellen zum Elektrometer führenden Leitungen sowie die Photozellen und das Elektrometer selbst waren elektrostatisch nach außen durch geerdete Gehäuse abgeschirmt.

Der Ausschlag des Spiegelgalvanometers wurde auf einer etwa 3 m entfernten Skala abgelesen. Bei der erwähnten Hilfsspannung entsprach eine Änderung der Meßspannung um $1.5 \cdot 10^{-4}$ Volt einem Skalenausschlag von 1 mm. Die mechanische und elektrostatische Aufstellung war so durchgebildet, daß die Stellung des Lichtzeigers auf der Skala auf 1 mm genau verfolgt werden konnte.

Bei dieser Gesamtaufstellung entsprach einem positiven ΔI (also dem Falle $I_s - I_p > 0$) ein negativer Elektrometerrausschlag.

Aus der gegebenen Beschreibung unserer Gesamtaufstellung ist zu erkennen, daß die Meßanordnung gegen Schwankungen der Gesamtintensität der Lichtquelle weitgehend unempfindlich ist. In der Tat sehen wir, daß das von der Lichtquelle Q gelieferte Licht in zwei

¹⁾ Beschrieben in Ann. Physik 26 (1908) 312.

Strahlen aufgespalten wird, welche bis auf minimale Abweichungen, auf welche wir sogleich zu sprechen kommen, dieselbe Intensität besitzen. Das bedeutet, daß beispielsweise eine plötzliche Verdopplung der Intensität der Lichtquelle Q die an den Photozellen herbeigeführte Kompensation nicht stören sollte. Trotzdem zeigte sich, wie bereits vorstehend einmal bemerkt wurde, daß auf ruhiges und gleichmäßiges Brennen der Quecksilberlampe größte Sorgfalt verwendet werden mußte. Auf eine solche Notwendigkeit haben auch EBERT und KORTÜM¹⁾, welche den Quecksilberbogen als Lichtquelle für eine photoelektrische Messung der Drehung der Polarisationssebene benutzten, in einer ausführlichen Darstellung hingewiesen.

Um zu sehen, daß eine Konstanthaltung der Lichtquelle tatsächlich absolut notwendig ist, braucht man sich beispielsweise nur zu überlegen, daß unser Lichtstrahl vor Eintritt in die Küvette A Abb. 5 in Wirklichkeit nicht vollkommen unpolarisiert ist und daß daher die auf Ph_1 und Ph_2 fallenden senkrecht zueinander polarisierten Strahlen auch bei fehlendem elektrischem Dichroismus in A nicht genau gleich intensiv sein können. Bevor nämlich der Lichtstrahl in der Küvette A anlangt, ist er durch verschiedene Linsen hindurchgetreten und er hat, insbesondere beim Durchgang durch das Prisma des Monochromators, Reflexionen erlitten. Jede solche Reflexion hat aber eine gewisse Polarisation des Lichtes zur Folge und damit eine Ungleichheit der Intensitäten, welche bei nachheriger Zerlegung des Lichtes in zueinander senkrecht polarisierte Komponenten auftreten.

Es sind also die bei Ph_1 und Ph_2 auftretenden Strahlen ungleich intensiv, auch dann, wenn an A kein Feld angelegt wird. Die genaue Kompensation der von den Zellen Ph_1 und Ph_2 gelieferten Ströme wird künstlich auf elektrischem Wege (Potentiometerschaltung B_3, W_2 , wie beschrieben) herbeigeführt. Eine Herabsetzung beider Strahlen auf beispielsweise die halbe Intensität wird infolgedessen die Kompensation stören.

Außerdem beachte man folgendes: Wenn sich die geometrische Lage der Lichtquelle (Brennfleck der Quecksilberlampe) verschiebt, so wird der Eintrittsspalt des Monochromators örtlich verschieden ausgeleuchtet und damit ändern sich die Reflexionswinkel an den brechenden Flächen und dieses wiederum verändert den Polarisationsgrad.

¹⁾ L. EBERT und G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 105.

Wenn man bedenkt, daß die bei Einschaltung des elektrischen Feldes zu erwartende Intensitätsverschiebung etwa den 10^{-5} -ten Teil der überhaupt vorhandenen Intensität ausmacht, kann man einsehen, daß Schwankungen der Lichtquelle mit aller Sorgfalt vermieden werden mußten. Trotz erschütterungsfreier Aufstellung und trotzdem die Messungen nur in den Abendstunden, wenn die 80-Volt-Leitung an keiner anderen Stelle des Hauses benutzt wurde, ausgeführt wurden, war der Grad der erreichbaren Genauigkeit durch die von der Quecksilberlampe herrührenden Schwankungen bedingt.

5. Meßergebnisse.

Wie wir bereits im Anschluß an Abb. 4 ausgeführt haben, sind die Messungen bei drei verschiedenen Wellenlängen ausgeführt worden. Da der Absorptionskoeffizient des *p*-Nitrosodimethylanilins beim Übergang von der blauen Linie (4359 Å) zu den violetten und ultravioletten Linien des Quecksilbers nach Abb. 4 um etwa 2 Zehnerpotenzen ansteigt und da die beim Anlegen des Feldes an *A* (Abb. 5) zu erwartende Intensitätsverschiebung ΔI am größten ist, wenn das Licht durch die im Kondensator befindliche Lösung gerade auf den e -ten Teil abgeschwächt wird, wurde für die Messung im blauen Lichte eine andere (konzentriertere) Lösung verwendet als für die Messung im violetten und ultravioletten Lichte.

a) Messungen bei der Wellenlänge $\lambda = 4359 \text{ Å}$.

Für die Messung bei $\lambda = 4359 \text{ Å}$ wurde eine Lösung verwendet, welche, im Spektralphotometer nach KÖNIG-MARTENS gemessen, für das blaue Quecksilberlicht einen Extinktionskoeffizienten $k \cdot c = 0.247 \text{ cm}^{-1}$ besaß, welche also den Lichtstrahl auf einer Strecke von der Länge 2.08 cm (Länge des Kondensators, Abb. 6) von I_0 abschwächte auf

$$I = I_0 \cdot 10^{-0.247 \cdot 2.08} = I_0 e^{-1.18} = I_0 \frac{1}{3.27}.$$

In der Bezeichnung von Gleichung (13a) war also für diese Lösung

$$\alpha \cdot c \cdot l = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} \cdot c \cdot l = 1.18 \quad (20)$$

und die in den Gleichungen (18) und (19) vorkommende Größe

$$\ln \frac{I_0}{I} \text{ wird gleich } 1.18. \quad (20a)$$

Zur Ausführung der Messung wurde diese Lösung in den Kondensator *A*, Abb. 5, eingefüllt und die Quecksilberlampe gezündet. Nach

Herstellung stabiler Lichtemission wurden die von den Zellen Ph_1 und Ph_2 gelieferten Photoströme zunächst bei feldlosem Zustande des Kondensators A mit Hilfe des Potentiometers möglichst genau kompensiert. Bei ausgeschaltetem Felde zeigte dann der Lichtzeiger des Elektrometers ein Auswandern von nur wenigen Millimetern pro Minute. Dieses verbliebene Auswandern des Lichtzeigers wurde während einer Zeitdauer von etwa 6 Minuten gemessen. Hierauf wurde für eine weitere Zeitdauer von etwa 6 Minuten durch Betätigung des Transformators Tr (Abb. 5) ein Feld an A angelegt.

Die effektive Spannung betrug bei allen unseren Messungen $10.9 \cdot 10^3$ Volt, so daß die Feldstärke am Kondensator (Abstand der Platten = 0.5 cm) gleich $\mathfrak{E} = 10.9/0.5 \text{ kV} = 21.8/300 \cdot 10^3$ e.s.E. betrug.

Bei ausgeschaltetem Felde wurde jetzt wieder das Auswandern des Lichtzeigers genau verfolgt. Die jeweils in der ersten Minute nach Einschalten bzw. nach Ausschalten des Feldes beobachteten Werte wurden verworfen, da diese Werte durch die beim Ein- und Ausschalten der Hochspannung entstehenden Induktionswirkungen gestört waren. Das Auswandern des Elektrometersausschlages wurde so abwechselnd in Perioden von etwa 6 Minuten bei ein- und ausgeschaltetem elektrischen Felde gemessen. Diese Meßergebnisse sind in den Spalten 2 und 3 der Tabelle 1 zusammengestellt.

Als die durch das Feld hervorgerufene Geschwindigkeit des Auswanderns des Lichtzeigers betrachten wir die in Spalte 4 der Tabelle 1 angegebene Größe. Sie ist gleich der Differenz der im Feldversuch beobachteten Auswanderungsgeschwindigkeit und dem Mittel der unmittelbar vor und nach dem Feldversuch beobachteten Auswanderungsgeschwindigkeiten. Eine zeitliche Veränderung der Kompensation konnte in solcher Weise in erster Näherung berücksichtigt werden.

Als Mittelwert der in Tabelle 1 zusammengestellten Versuche finden wir eine durch das Feld hervorgerufene Auswanderungsgeschwindigkeit des Elektrometers von $\cdot 4.6$ Skalenteilen pro Minute. Nach der S. 140 über das Vorzeichen der Ausschläge gemachten Mitteilung bedeutet das, daß $\Delta I = I_s - I_p$ negativ ist; es ist also nach Durchgang durch das elektrische Feld $I_p > I_s$. Der Lichtstrahl, dessen elektrischer Vektor parallel zum elektrischen Felde schwingt, wird weniger abgeschwächt als der Lichtstrahl, dessen elektrischer Vektor senkrecht zum elektrischen Felde schwingt. In der Bezeichnungsweise von Abb. 2 bedeutet

das, daß $\alpha_2 > \alpha_1$ ist. Für blaues Licht ist die Absorption senkrecht zum Dipolmoment des *p*-Nitrosodimethylanilins größer als die parallel zum Dipolmoment.

In der 5. Kolonne der Tabelle 1 ist der Einzelfehler jeder Beobachtung, d. h. der Unterschied zwischen dem Mittelwert (4·6 Skt./Min.) und der jeweils gefundenen Auswanderungsgeschwindigkeit angegeben. Auf Grund der den Einzelbeobachtungen anhaftenden Fehler ist schließlich nach der Methode der Fehlerquadrate auch der wahrscheinliche Fehler berechnet. Er beträgt, wie am Schluß von Tabelle 1 angegeben, $\pm 0\cdot13$ Skt./Min.

Tabelle 1.

1	Elektrometerausschlag in mm/Min.		— ΔI	Fehler
	ohne Feld	mit Feld		
2	3	4	5	
I.	— 17·5	—		
	—	— 7·5	+ 4·7	+ 0·1
	— 7·0	—		
	—	+ 1·3	+ 5·0	+ 0·4
	— 0·5	—		
	—	+ 5·3	+ 5·1	+ 0·5
	+ 1·0	—		
II.	—	+ 17·4		
	+ 8·5	—	+ 5·0	+ 0·4
	—	+ 9·6		
	+ 3·8	—	+ 4·6	$\pm 0\cdot0$
	—	+ 7·3		
III.	—	— 3·0		
	— 6·2	—	+ 3·6	— 1·0
	—	— 2·2		
	— 3·3	—	+ 4·3	— 0·3
		Mittelwert:	+ 4·6	$\pm 0\cdot13$

Um das qualitativ beschriebene Ergebnis mit Hilfe der Gleichungen (18a) und (18b) quantitativ auszuwerten, müssen wir neben $\Delta I = -4\cdot6 \pm 0\cdot13$ mm/Min. noch die Größe I finden. I ist die durch die Lösung bei Abschaltung des Feldes hindurchtretende Lichtintensität. Sie ist, da wir ΔI in Skalenteilen/Min. ausgedrückt haben, in demselben Maße auszudrücken bzw. zu ermitteln. I wäre also die Auswanderungsgeschwindigkeit des Elektrometers in Skalenteilen pro Minute, festgestellt in dem Falle, daß wir die eine der in Abb. 5 gezeichneten Photozellen abdunkeln und die andere mit voller Intensität (aber unter Zwischenschaltung des WOLLASTON-Prismas (W.P.) und der

in A erhaltenen Lösung) bestrahlen. Da diese Größe I etwa 10^5 mal so groß wie ΔI sein muß, würde die Auswanderungsgeschwindigkeit I , direkt gemessen, zu groß. Um eine bequem meßbare Auswanderungsgeschwindigkeit zu erhalten, haben wir anstatt I die Größe $I/610$ gemessen. Das geschah mit Hilfe eines Graufilters (Schott u. Gen. Nr. N.G. 6), welches für diese Messung in den Strahlengang unmittelbar vor den Austrittsspalt S_1 des Monochromators eingesetzt wurde. Dieses Filter schwächte das blaue Quecksilberlicht um einen Faktor $1/610$. Der Photostrom, den der so abgeschwächte Lichtstrahl in jeder der einzelnen Photozellen (Ph_1 bzw. Ph_2 in Abb. 5) hervorrief (gemessen, wenn die andere Photozelle abgedunkelt war), betrug 390 mm/Min. Es ergibt sich daraus

$$I = 610 \cdot 390 \text{ mm/Min.} = 2 \cdot 38 \cdot 10^5 \text{ mm/Min.}$$

Auf Grund der angegebenen Werte von ΔI und I wird jetzt

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{-4.6 \pm 0.13}{2.38 \cdot 10^5} = -(1.93 \pm 0.05) \cdot 10^{-5}.$$

Diesen Wert vergleichen wir mit dem nach Gleichung (18b) für den Fall negativer ΔI -Werte möglichen Extremwert $-a^2/10 \ln I_0/I$. Es ist dabei

$$a = \frac{\mu \mathcal{E}}{kT} = \frac{6.9 \cdot 10^{-18} \cdot 21.8 \cdot 10^3}{3 \cdot 10^3 \cdot 2.90 \cdot 10^3 \cdot 1.37 \cdot 10^{-16}} = 1.26 \cdot 10^{-2}$$

und (nach Gleichung (20a)) $\ln I_0/I = 1.18$. Der mit dem experimentellen Extremwert zu vergleichende theoretische wäre somit:

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{theoret. extrem}} = -\frac{1.59 \cdot 10^{-4}}{10} \cdot 1.18 = -1.88 \cdot 10^{-5}. \quad (21)$$

Wir sehen, daß dies mit dem experimentell gefundenen Werte ($\Delta I/I = -1.93 \cdot 10^{-5}$) innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmt. Dies bedeutet: bei p -Nitrosodimethylanilin ist bei der Wellenlänge $\lambda = 4359 \text{ \AA}$ ein praktisch vollständiger Dichroismus vorhanden in dem Sinne, daß $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 3/2 \cdot \alpha = 3/2 \cdot 2.303 \cdot 1.0 \cdot 10^2 \approx 3.5 \cdot 10^2$ ist. Das Molekül absorbiert bei dieser Wellenlänge nur Licht, dessen elektrischer Vektor senkrecht zur Dipolachse schwingt. Das Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur Dipolachse des Moleküls gerichtet ist, wird dagegen vom Molekül nicht absorbiert.

Wahrscheinlich ist es dabei wiederum nicht gleichgültig, ob das Licht senkrecht zur Dipolachse in der Benzolebene oder senkrecht zur Benzolebene schwingt. Über diesen Punkt können unsere Versuche, wie bereits S. 127 unten betont wurde, keinen Aufschluß geben.

Wesentlich und von grundsätzlicher Bedeutung ist aber, daß bei einem freien in Lösung befindlichen Molekül mit Sicherheit ein völliges Verschwinden des Absorptionsvermögens für Licht bestimmter Frequenz und Schwingungsrichtung und ein Nichtverschwinden des Absorptionsvermögens für Licht derselben Frequenz und anderer Schwingungsrichtung festgestellt ist.

b) Messungen bei $\lambda = 4047 - 4078 \text{ \AA}$.

Nach der oben erwähnten grundsätzlichen Feststellung war es von Bedeutung, festzustellen, ob der Dichroismus (bzw. $\Delta I/I$) im Bereiche der betrachteten Absorptionsbande nach Größe und Vorzeichen gleich bleibt oder ob verschiedene Teile der Absorptionsbande sich hinsichtlich der Bevorzugung bestimmter Schwingungsrichtungen ungleichartig verhalten. Es wird sich sogleich zeigen, daß ein unterschiedliches Verhalten festgestellt wird.

Für die Untersuchung im violetten Lichte der Quecksilberlampe benutzten wir eine Lösung, deren Extinktionskoeffizient, visuell im Spektralphotometer nach KÖNIG-MARTENS gemessen, gleich $k \cdot c = 0.305 \text{ cm}^{-1}$ war. Es war also für diese Wellenlänge und für unseren Kondensator (Länge gleich 2.08 cm):

$$I_s = I_0 \cdot 10^{-0.305 \cdot 2.08} = I_0 e^{-1.46} = I_0 \frac{1}{4.3}$$

oder auch (in der Bezeichnung von Gleichung (13a)):

$$\alpha \cdot cl = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2}{3} \cdot cl = 1.46; \quad (22)$$

somit gilt hier:

$$\ln \frac{I_0}{I} = 1.46. \quad (22a)$$

Die Ausführung der Messungen (abwechselnde Beobachtung der Auswanderungsgeschwindigkeit des Lichtzeigers des Elektrometers) gestaltete sich ähnlich wie bei den vorhin beschriebenen Messungen mit $\lambda = 4359 \text{ \AA}$. Die für $\lambda = 4047$ bis 4078 \AA erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Der Anisotropieeffekt für violettes Licht, ausgedrückt in Skalenteilen pro Minute, ist hiernach

$$\Delta I = +1.4 \pm 0.5 \text{ mm/Min.} \quad (23)$$

In ähnlicher Weise wie für das blaue Licht mußte auch hier I ermittelt werden. Durch Abdunkeln der einen Photozelle und Einschalten eines Graufilters (Schott u. Gen. Nr. N.G. 2), welches die violette

Tabelle 2.

1	Elektrometerausschlag in mm/Min.		$- \Delta I$	Fehler
	ohne Feld	mit Feld		
2	3	4	5	
I.	—	— 4·3	—	—
	— 3·2	—	— 2·6	— 1·2
	—	— 7·2		
II.	— 11·3	—		
	—	— 10·2	— 1·6	— 0·2
	— 6·0	—		
	+ 1·2	— 2·2	+ 0·2	+ 1·6
	—	— 0·7	— 2·9	— 1·5
	+ 3·3	—		
	—	+ 2·7	+ 0·1	+ 1·5
	+ 2·3	—		
III.	—	— 0·4	— 1·3	+ 0·1
	+ 1·5	—		
	—	+ 3·8	+ 2·3	+ 3·7
	+ 1·6	—		
	—	— 0·6	— 1·6	— 0·2
	+ 0·4	—		
	—	— 5·4	— 5·4	— 4·0
	— 0·3	—		
Mittelwert:			— 1·4	$\pm 0·5$

Linie um einen Faktor $1/815$ abschwächt, wurde $I/815$ bestimmt. Der Zahlenwert fand sich zu

$$\frac{I}{815} = 140 \text{ mm/Min.} \quad \text{oder} \quad I = 1 \cdot 18 \cdot 10^5 \text{ mm/Min.} \quad (23a)$$

Für die Beobachtung im violetten Lichte war somit

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{1 \cdot 4 \pm 0 \cdot 5}{1 \cdot 18 \cdot 10^5} = (1 \cdot 2 \pm 0 \cdot 4) \cdot 10^{-5}. \quad (23b)$$

Wie man bemerkt, ist für violettes Licht die Größe ΔI positiv, im Gegensatz zu dem Ergebnis, welches bei blauem Lichte gefunden worden war. Es ergibt sich daraus, daß im violetten Licht der parallel zur Dipolachse des *p*-Nitrosodimethylanilins schwingende Strahl stärker absorbiert wird als das senkrecht zur Dipolachse schwingende Licht.

Ähnlich wie beim blauen Licht vergleichen wir auch jetzt den gefundenen Effekt mit dem theoretisch möglichen Extremwert. Für positives $\Delta I = I_s - I_p$ ist der theoretisch maximal mögliche Wert von $\Delta I/I$ durch die Beziehung (18a) gegeben. Es wäre also

$$\left(\frac{\Delta I}{I} \right)_{\text{theoret. extrem}} = \frac{a^2}{5} \cdot \ln \frac{I_0}{I},$$

was bei Einsetzen der Zahlenwerte $a = 1.26 \cdot 10^{-2}$; $\ln I_0/I = 1.46$ liefert

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{theoret. extrem}} = \frac{1.59 \cdot 10^{-4}}{5} \cdot 1.46 = 4.64 \cdot 10^{-5}.$$

Der Vergleich mit dem in (23b) mitgeteilten experimentellen Wert zeigt, daß das experimentell für violettes Licht gefundene $\Delta I/I$ nur ungefähr den vierten Teil des maximal möglichen Zahlenwertes erhält. Unter Benutzung der angegebenen Zahlenwerte und der Beziehung (19) finden wir für violettes Licht genauer:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} 3 = (1.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \cdot \frac{15}{1.59 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{1}{1.46} = 0.78 \pm 0.26.$$

oder

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1 = \frac{(0.78 \pm 0.26)}{3} \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} + 2 \right); \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \left(1 - \frac{0.78}{3} \right) = 0.78 \cdot \frac{2}{3} + 1.$$

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{1.52}{0.74} = 2.06,$$

d. h.: Für violettes Licht ist der Absorptionskoeffizient parallel zur Dipolachse etwa zweimal größer als der mittlere Absorptionskoeffizient senkrecht zur Dipolachse.

c) Messungen bei $\lambda = 3655 \text{ \AA}$.

Nachdem die Messungen im blauen und im violetten Lichte so weit auseinander liegende Ergebnisse gegeben hatten, war es interessant, die Messungen auf eine weitere Linie des Quecksilberspektrums auszudehnen; in ähnlicher Weise wie vorstehend beschrieben, wurden daher Messungen mit der Linie $\lambda = 3655 \text{ \AA}$ ausgeführt. Für diese Messungen wurde dieselbe Lösung, welche bei violettem Licht verwendet worden war, benutzt. Die genaue Extinktion der Lösung für diese Wellenlänge wurde auf photographischem Wege mit Hilfe eines rotierenden Sektors gemessen. Der Absorptionskoeffizient war

$$k \cdot c = 0.50 \text{ cm}^{-1}.$$

Es war somit

$$I = I_0 \cdot 10^{-0.50 \cdot 2.08} = I_0 e^{-2.40} = I_0 \frac{1}{11}.$$

$$\alpha \cdot c l = \ln \frac{I_0}{I} = 2.40.$$

Die bei Aufsuchung des Anisotropieeffektes mit dieser Lösung erhaltenen Meßergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Der Mittelwert der gefundenen ΔI -Werte ist, wie die letzte Zeile der Tabelle zeigt, gleich $\Delta I = 0.8 \pm 0.3 \text{ mm/Min.}$ Mit Hilfe des Graufilters N.G. 2, welches an dieser Stelle des Spektrums eine Abschwächung des durchtretenden Lichtes um einen Faktor $1/900$ bewirkte,

Tabelle 3.

1	Elektrometerausschlag in mm/Min.		$- \Delta I$	Fehler
	ohne Feld	mit Feld		
2	3	4	5	
I.	+ 5.3	—		
	—	+ 8.6	+ 2.2	+ 3.0
	+ 7.5	—	—	—
	—	+ 9.0	- 0.6	+ 0.2
	+ 11.7	—	—	—
	—	+ 7.2	- 4.0	- 3.2
	+ 10.6	—	—	—
II.	+ 1.0	—		
	—	- 0.2	- 1.0	- 0.2
	+ 0.6	—	—	—
	—	+ 0.2	- 0.9	- 0.1
	+ 1.6	—	—	—
	—	+ 0.6	- 0.7	+ 0.1
	+ 1.0	—	—	—
III.	—	- 0.3		
	- 0.6	—	- 0.2	+ 0.6
	—	- 1.2	—	—
	- 0.2	—	+ 1.3	+ 2.1
	—	+ 3.4	—	—
	+ 3.6	—	- 0.3	+ 0.5
	—	+ 3.2	—	—
IV.	+ 2.3	—		
	—	+ 2.2	- 1.2	- 0.4
	+ 4.4	—	—	—
	—	+ 3.0	- 1.2	- 0.4
	+ 4.0	—	—	—
	—	+ 1.4	- 3.2	- 2.4
	+ 5.2	—	—	—
Mittelwert: - 0.8			± 0.3	

wurde $I/900 = 70$ mm/Min. oder $I = 6.3 \cdot 10^4$ mm/Min. gefunden. Damit wird

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{exp.}} = \frac{0.8 \pm 0.3}{6.3 \cdot 10^4} = (1.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5},$$

während nach den angegebenen Zahlenwerten und Gleichung (18a)

$$\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_{\text{theoret. extrem}} = \frac{a^2}{5} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{1.59 \cdot 10^{-4}}{5} \cdot 2.40 = 7.6 \cdot 10^{-5}$$

gewesen wäre.

Es zeigt sich, daß $(\Delta I/I)$ nur etwa den sechsten Teil des maximal möglichen Betrages annimmt.

Auf Grund dieser Zahlenwerte und der Fehlergrenze kann gesagt werden, daß der Anisotropieeffekt bei Be-

nutzung der violetten Quecksilberlinie einerseits, der ultravioletten Linie andererseits im Vorzeichen sicher übereinstimmt, daß es aber nicht sicher ist, ob im Grade der Anisotropie ein Unterschied vorhanden ist.

Es mag noch angegeben werden, daß bei Zugrundelegung des Wertes $\Delta I/I = 1.3 \cdot 10^{-5}$ auf Grund der Beziehung (19) für die Linie $\lambda = 3655 \text{ \AA}$ genauer folgen würde:

$$\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} 3 = 1.3 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{15}{1.59 \cdot 10^{-4}} \cdot \frac{1}{2.40} = 0.51.$$

Hieraus würde sich ergeben $\alpha_1/\alpha_2 \approx 1.6$.

Wenn wir die Ergebnisse der in den drei Spektralgebieten durchgeführten Messungen zusammenfassen, können wir feststellen:

Die in Hexan gelösten Moleküle von *p*-Nitrosodimethylanilin absorbieren bei $\lambda = 4359$ nur Licht, dessen elektrischer Vektor senkrecht zur Dipolachse des Moleküls schwingt. Bei den Wellenlängen $\lambda = 4047$ und $\lambda = 3655$ wird dagegen umgekehrt das Licht, dessen elektrischer Vektor parallel zur Dipolachse des Moleküls schwingt, stärker absorbiert, und zwar etwa zweimal stärker als das Licht, welches senkrecht zur Dipolachse schwingt.

Die im Molekül erfolgende elektrische Schwingung ist somit gänzlich verschieden, wenn wir Licht von der Wellenlänge 4359 einerseits, von der Wellenlänge 4047 bzw. 3655 andererseits zur Absorption bringen. Der Unterschied ist deswegen besonders merkwürdig, weil alle diese Spektrallinien dem Gebiete einer Absorptionsbande angehören. Es ist kein Zweifel, daß der Schluß gezogen werden muß, daß die Einheitlichkeit der in Abb. 4 gezeichneten langwelligsten Absorptionsbande des *p*-Nitrosodimethylanilins nur eine scheinbare ist und daß in Wirklichkeit eine Überlagerung von mindestens zwei Absorptionsbanden vorliegt.

Dieser Schluß wird in hohem Maße gestützt durch eine Beobachtung, welche auf dem Gebiete der optischen Aktivität gemacht worden ist¹⁾: Dort hat sich nämlich bei Untersuchungen über den Zirkulardichroismus im Gebiete optischer Absorptionsbanden gezeigt, daß das Schwingungsbild innerhalb einheitlicher Absorptionsbanden stets konstant ist und daß eine Änderung des Schwingungsbildes

¹⁾ Siehe W. KUHN, loc. cit., sowie W. KUHN und E. BRAUN, Z. physik. Chem. (B) 8 (1930) 445. W. KUHN und H. K. GORE, Z. physik. Chem. (B) 12 (1931) 389.

innerhalb einer Absorptionsbande auf eine Überlagerung von Absorptionsbanden zurückgeführt werden muß.

Es ist klar, daß es berechtigt ist, die Aussage: „Bei einheitlichen Absorptionsbanden ist auch das Schwingungsbild einheitlich“ von den optisch aktiven Verbindungen auf die anderen Verbindungen zu verallgemeinern. (Nur ist bei den nicht optisch aktiven Verbindungen die Einheitlichkeit oder Nichteinheitlichkeit des Schwingungsbildes mit anderen Mitteln als bei den aktiven Verbindungen festzustellen.)

Als Ergebnis dieser Betrachtung sehen wir daher, daß wir in der Feststellung und Messung des elektrischen Dichroismus ein neues Hilfsmittel erhalten haben, um die Einheitlichkeit oder Nichteinheitlichkeit anscheinend homogener Absorptionsbanden festzustellen.

Die Messung des elektrischen Dichroismus gibt, wie unser Beispiel zeigt, überdies die Möglichkeit, über die Richtung der elektrischen Schwingungen positive Aussagen zu machen.

6. Anisotropie der Lichtabsorption im Kristall.

Wir haben schon eingangs auf die Tatsache hingewiesen, daß viele Kristalle organischer Verbindungen hinsichtlich ihrer Lichtabsorption ein stark anisotropes Verhalten zeigen. Nachdem nun gezeigt ist, daß bereits die isolierten (in Hexan gelösten) Moleküle sich in ihrer Lichtabsorption anisotrop verhalten, ist es sehr nahelegend, einen Zusammenhang zu suchen zwischen der optischen Anisotropie des Moleküls und der des Kristalls.

Da bekanntlich der Atomverband im Molekül durch den Einbau des Moleküls in den Kristall nur wenig beeinflußt wird, ist in der Tat zu erwarten, daß die im Molekül vorhandene Anisotropie unter nur kleiner Modifikation auf den Kristall übertragen wird und daß infolgedessen die Orientierung, welche die Moleküle im Kristall besitzen, aus der anisotropen Lichtabsorption des Kristalls erschlossen werden kann, wenn die anisotrope Lichtabsorption des isolierten Moleküls bekannt ist. Es ist einleuchtend, daß ein solches Verfahren für die Bestimmung der Kristallstruktur mit Hilfe von Röntgenstrahlen von Bedeutung werden kann. Es wird in der Tat eine Erleichterung sein, wenn ein Teil der vielen Raumgruppen, welche bei der Diskussion der Röntgendiagramme in Betracht zu ziehen sind, durch Messung über die Anisotropie der optischen Absorption (Lagerung der Molekülachse im Kristall) bekräftigt oder ausgeschlossen werden kann.

Die Versuche, die wir mit *p*-Nitrosodimethylanilin angestellt haben, können nur als Vorversuche in dieser Richtung bezeichnet werden. Die Versuche bestätigen eindeutig die Erwartung, daß auch im kristallisierten *p*-Nitrosodimethylanilin eine ausgeprägte Anisotropie der optischen Absorption vorliegt.



Abb. 7.



Abb. 8.

Abb. 7 und 8. Dichroismus der Kristalle von *p*-Nitrosodimethylanilin.

Abb. 7 und 8 sind aufgenommen mit weißem, polarisiertem Lichte. Beim Übergang von Abb. 7 zu Abb. 8 wurde die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes um 90° gedreht.

Für die Herstellung der Mikrophotographien Abb. 7 und 8 wurden einige Tropfen einer Lösung von *p*-Nitrosodimethylanilin in Chloroform auf eine Glasplatte gegossen; beim Verdampfen des Lösungsmittels schieden sich feine Kristalle auf der Oberfläche der Glasplatte aus. Schon visuell konnte bei Einschaltung eines Polarisators ins Mikroskop ein Dichroismus der Kristalle festgestellt werden: Bei Drehung des Polarisators war ein Farbwechsel der Kristalle von gelbgrün zu braun sehr deutlich zu erkennen. Abb. 7 und 8 sind

zwei Mikrophographien des Objektes, aufgenommen mit weißem Licht und dadurch unterschieden, daß der Polarisator beim Übergang von Abb. 7 zu Abb. 8 um 90° gedreht wurde. Man sieht deutlich, daß einzelne Kristalle, welche in Abb. 7 praktisch genommen alles Licht absorbieren, in Abb. 8, also nach Drehung des Analysators um 90° , praktisch genommen keine Absorption zeigen. Siehe z. B. den in Abb. 7 und 8 je durch einen Pfeil gekennzeichneten Bereich.

Um einen Einblick in den Spektralverlauf des Effektes zu erhalten, haben wir unter dem Mikroskop visuell einen Bereich mit möglichst



Abb. 9. Dichroismus der Kristalle von *p*-Nitrosodimethylanilin.

Aufnahme 1. Vergleichsspektrum.

„ 2. Aufnahme mit in den Strahlengang geschalteten Kristallen. Unpolarisiertes Licht.

„ 3. Dieselben Kristalle; Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes entspricht minimaler Absorption.

„ 3. Dieselben Kristalle; Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes entspricht maximaler Absorption.

homogener Orientierung der dort vorhandenen Kristalle ausgesucht. Dieser Bereich wurde sodann in etwa 40facher Vergrößerung auf den Spalt des Spektrographen abgebildet. Das Ergebnis zeigt Abb. 9.

Die erste Aufnahme zeigt das Spektrum des Eisenbogens ohne Zwischenschaltung von *p*-Nitrosodimethylanilinkristallen. Aufnahme 2 zeigt dasselbe Spektrum, aufgenommen mit unpolarisiertem Licht unter Zwischenschaltung der mit Kristallen belegten Glasplatte.

Aufnahme 3 ist dieselbe Aufnahme, aufgenommen mit polarisiertem Licht bei einer Stellung des Polarisators, bei welcher die Kristalle minimale Absorption zeigten.

Aufnahme 4 ist dieselbe Aufnahme, aufgenommen bei einer Stellung des Polarisators, bei welcher die Kristalle maximale Absorption zeigten.

Man erkennt, daß bei Stellung 4 des Polarisators das gesamte kurzwellige Spektralgebiet völlig wegabsorbiert ist, und daraus erklärt sich, daß die Aufnahmen 2 und 3 praktisch genommen identisch sind: Bei Aufnahme 2 (unpolarisiertes Licht) wurde ja der Anteil des Lichtes, dessen Polarisationsrichtung der Aufnahme 4 entsprach, völlig wegabsorbiert und die bei dieser Aufnahme noch festgestellte teilweise Durchlässigkeit beruhte auf der Durchlässigkeit des Präparates für den Anteil des Lichtes, dessen Polarisationsrichtung der Aufnahme 3 entsprach.

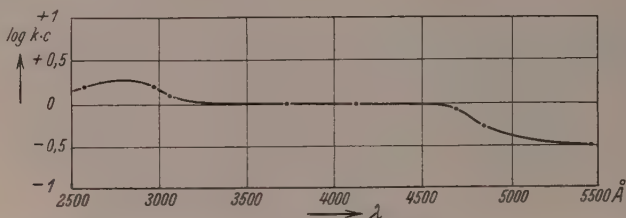


Abb. 10. Spektraler Verlauf der Absorptionsintensität bei *p*-Nitrosodimethylanilinkristallen. Aufnahme mit nichtpolarisiertem Lichte.

Abb. 10 gibt schließlich eine Übersicht über den Verlauf der mittleren optischen Absorption des kristallinen Belages von *p*-Nitrosodimethylanilin. Als Ordinate mußte ein willkürlicher Maßstab gewählt werden, weil eine Angabe der Schichtdicke nicht möglich ist. Auffällig ist, daß die Maxima und Minima der Absorptionsbande weniger ausgeprägt sind als beim Lösungsspektrum Abb. 4 und daß beim Kristall bereits bei $\lambda = 5500 \text{ Å}$ eine merkliche Absorption einsetzt, während ähnliches bei der Lösung erst bei $\lambda = 4500 \text{ Å}$ eintritt.

Der qualitative Unterschied im Verlaufe der Absorptionsspektren der gelösten Substanz einerseits, der kristallisierten Substanz andererseits erschwert natürlich die Rückschlüsse von der Anisotropie der Lichtabsorption auf die Molekülorientierung im Kristall. Trotzdem ist es unzweifelhaft, daß solche Zusammenhänge vorhanden sind und aufgesucht werden müssen. Solche Schlüsse werden vielleicht bei anderen Versuchsobjekten als gerade bei aromatischen, gefärbten Verbindungen leichter sein. Gerade bei den organischen Farbstoffen

scheinen nämlich die Resonanzwechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristall besonders groß zu sein. In anderen Fällen, in welchen eine kleine chromophore Gruppe in einem größeren Molekül untergebracht ist, werden solche Resonanzwirkungen wahrscheinlich kleiner sein, und es ist zu erwarten, daß dann die Absorptionsspektren von gelöstem Molekül und Kristall viel weitergehend übereinstimmen und daß dann Schlußfolgerungen, wie sie eingangs dieses letzten Abschnittes skizziert wurden, mit besonderer Sicherheit gezogen werden können.

Jedenfalls glauben wir, durch diese Untersuchungen gezeigt zu haben, daß die Anisotropie der Lichtabsorption in organischen Molekülen eine sicherstehende Tatsache ist und daß ihre weitere Erforschung zur Beschreibung der optischen Vorgänge im Molekül und für die Untersuchung der Kristalle eine wertvolle Grundlage gibt.

Basel und Kiel, Oktober 1939.

Über die Absorptionsspektren organischer Stoffe in Phosphorsäure und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration.

Von

Fritz Bandow.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 17. 10. 39.)

Das Absorptionsspektrum von mehreren organischen Stoffen ist in Schwefelsäure gegenüber nichtangreifenden Lösungsmitteln erheblich nach langwellig verschoben. Die Änderung tritt in einem verhältnismäßig engen Konzentrationsbereich ein, der für die näheruntersuchten Beispiele bei etwa 70 bis 80 Gew.-% H_2SO_4 liegt. Es handelt sich im wesentlichen um die von der Schwefelsäurekonzentration abhängige Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen zwei verschiedenen Molekülluständen. Vielleicht ist hierfür das Wasseranziehungsvermögen der Schwefelsäure bestimmend. Der Vergleich mit den Spektren in Phosphorsäure paßt im groben zu dieser Vorstellung, lehrt aber auch, daß noch andere Einflüsse mitwirken. — Auf Stoffe mit andersartigem spektralem Verhalten wird kurz hingewiesen.

Von einer größeren Anzahl organischer Stoffe wurden die Absorptionsspektren in Schwefel- und Phosphorsäure im Sichtbaren und Ultraviolett untersucht; darüber ist an anderer Stelle berichtet worden¹⁾. Im folgenden sollen einige bemerkenswerte Ergebnisse beschrieben werden, die bei der Veränderung der Schwefelsäurekonzentration erhalten wurden.

Meßweise²⁾.

Es wurde zur Erfassung der Absorption zwischen 2200 und 5600 Å das bekannte spektrophotographische Verfahren mit rotierendem Sektor und HÜFNER'schem Prisma angewandt. Die Auswertung der Platten erfolgte ohne Photometer.

¹⁾ M. JENKE und F. BANDOW, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **249** (1937) 16. F. BANDOW, Angew. Chem. **51** (1938) 187. Biochem. Z. (I) **294** (1937) 124; (II) **296** (1938) 105; (III) **298** (1938) 81; (IV) **299** (1938) 199; (V) **301** (1939) 37. Auf diese Arbeiten wird durch römische Ziffern und Seitenzahlen im Text mehrfach verwiesen.

²⁾ Die Messungen wurden im physikalischen Laboratorium der Medizinischen Klinik der Universität Freiburg i. Br. durchgeführt und im September 1938 abgeschlossen. Dabei wurden Hilfsmittel benutzt, welche die Deutsche Forschungsgemeinschaft Herrn Prof. Dr. H. BOHNENKAMP zur Verfügung stellte. — Die Unvollständigkeit der Versuchsergebnisse, welche in dieser Arbeit stellenweise hervortreten wird, ist dadurch bedingt, daß die ursprüngliche Aufgabe in anderer Richtung lag.

Zur Aufnahme der gefärbten Lösung und des Lösungsmittels diente ein Doppel-BALY-Rohr aus Quarz¹⁾.

Es wurde 96% ige H_2SO_4 und 83% ige H_3PO_4 der Firma Merck verwandt. Die Fehlergrenze für die Einzelwerte der verschiedenen, stets in Gewichtsprozent angegebenen Konzentrationen ist auf $\pm 2\%$ abzuschätzen. Das Gesamtbild der Ergebnisse wird dadurch nicht gestört. Bei einer verfeinerten Fortführung solcher Messungen wären aber Vorkehrungen zur Erzielung einer größeren Genauigkeit in dieser Hinsicht zu treffen (Ausschluß von Wasseraufnahme aus der Luft beim Umfüllen usw.).

In manchen Fällen kann der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration mit einem Colorimeter oder einem mit Filtern ausgerüsteten Photometer verhältnismäßig einfach und genau verfolgt werden. Dabei werden die in das Sichtbare reichenden Teile der Absorption, z. B. bei Furfurol bzw. den Zuckern (I) oder bei Benzaldehyd (siehe unten), zur Messung benutzt, oder es wird die Stärke der Fluoreszenzemission der Lösung bestimmt, die bei manchen Stoffen, z. B. bei Tryptophan (IV, 202) und bei Styrol (III, 93), stark von der Schwefelsäurekonzentration abhängig ist²⁾. Da Meßreihen dieser Art noch nicht in größerem Umfang durchgeführt wurden, soll an dieser Stelle der Hinweis auf die hier vorliegenden Möglichkeiten genügen. Stets ist Kenntnis der Absorptionsspektren über einen größeren Bereich für eine sichere Beurteilung solcher Untersuchungen wichtig.

Ergebnisse.

Von den vielen bearbeiteten Stoffen wird im folgenden eine Gruppe eingehender besprochen, die durch einheitliches und gut übersehbares spektrales Verhalten ausgezeichnet ist. In den in Abb. 1 bis 4 dargestellten Hauptzügen — nicht aber in allen Einzelheiten des Absorptionsverlaufes — besteht keine Abhängigkeit von der Reihenfolge der Mischung der Lösungsmittel. Eine gewünschte Konzentration kann unmittelbar zur Lösung des zu untersuchenden Stoffes angewandt werden, oder es können Ansätze in Schwefelsäure von anderer Konzentration entsprechend verdünnt oder angereichert werden: stets ergibt sich innerhalb der Fehlergrenze die gleiche Lage der Hauptbanden der Absorption.

Die Kurven geben einen Überblick von der Abhängigkeit der Spektren von der Schwefelsäurekonzentration. Der Verlauf der Kurven ist sehr ähnlich. Dabei ist es auch nicht wesentlich, ob die Verdünnung mit Wasser oder mit Alkohol erfolgt; doch sind die mit Alkohol erhaltenen Kurven nach kleineren Schwefelsäuregehalten verschoben. — Allgemein wichtig ist folgende Feststellung: In dem

¹⁾ F. BANDOW, Z. Instrumentenkde. 55 (1935) 464. ²⁾ Über die Möglichkeiten und allgemeinen Vorbedingungen fluorimetrischer Messungen vgl. z. B.: F. BANDOW, Biochem. Z. 295 (1938) 154.

Konzentrationsbereich, in dem die stärkste Änderung des Absorptionsmaximums eintritt, ist die Hauptbande vielfach stark verbreitert

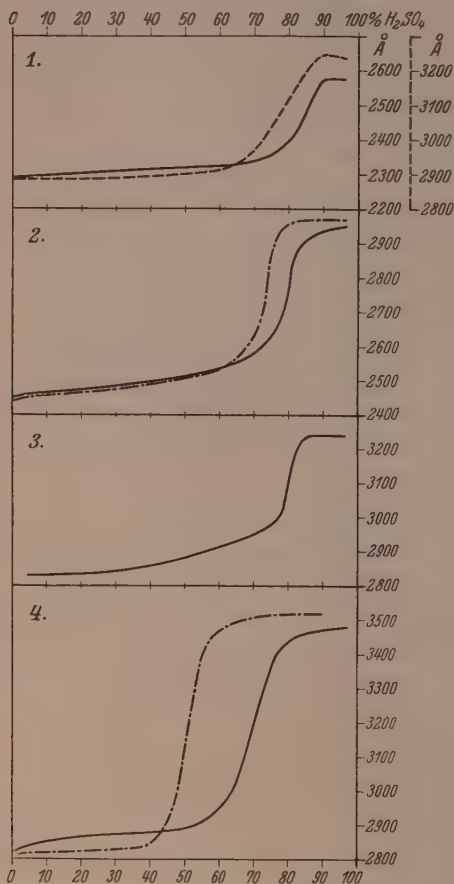


Abb. 1—4. Abhängigkeit einiger spektraler Daten von der H_2SO_4 -Konzentration. Stoffe der Reihe nach: Benzoesäure, Benzaldehyd, Furfurol, Anisaldehyd. — Erklärung im Text.

Abhängigkeit des Absorptionsmaximums () und des langwelligen Absorptionseinsatzes (---) bei festgehaltenen Meßbedingungen dar.

und läßt zum Teil sogar zwei Selektivitäten erkennen, die allerdings in unseren Beispielen nur schwach getrennt sind. Auch die Abhängigkeit der ganzen Absorptionskurve vom Schwefelsäuregehalt weist darauf hin, daß es sich hauptsächlich um Änderungen in dem Mischungsverhältnis von zwei Formen des Spektrums handelt, welche einander ähnlich sind, welche aber nicht kontinuierlich ineinander übergehen. Die schlechtere Ausprägung des Spektrums in dem Zwischengebiet kann übrigens eine beträchtliche Unsicherheit in der Festlegung des Maximums bedingen, während die Bestimmung bei den höchsten und bei niedrigen Schwefelsäurekonzentrationen mit größerer Genauigkeit möglich ist.

Zu den Abbildungen ist im einzelnen noch folgendes zu bemerken:

1. Benzoesäure (II, 113)¹⁾: Beide Kurven beziehen sich auf Wasserrückgabe. Sie stellen die Ab-

¹⁾ Vgl. hierzu A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **49** (1916) 232.

2. Benzaldehyd (III. 95)¹⁾: Die beiden Kurven geben die Veränderung des Maximums der Hauptabsorptionsbande bei Zugabe von Wasser (— — —) bzw. von Alkohol (· · · · ·) wieder. Ganz entsprechend wäre auch die Verschiebung des langwelligen Einsatzes der Absorption darstellbar.

Besonders zu erwähnen ist eine Blaubande bei 4600 Å. Sie ist viel schwächer als die Bande im mittleren Ultraviolett und verhält sich anders: ihre Verschiebung ist nur gering und überschreitet zwischen 96 und 60% H_2SO_4 50 Å nicht; ihre Stärke nimmt ab mit steigender Verdünnung der Säure. Diese Bande ist jedenfalls auf eine Nebenreaktion oder auf einen Begleitstoff zurückzuführen.

3. Furfurol (I. 127 und 131): Die Ergebnisse an Schwefelsäurelösungen von Furfurol und von Glucose stimmen für die Hauptabsorption überein. Dargestellt ist die Verlagerung der langwelligen Hauptbande bei Wasserzugabe. Die schwächere kurzwellige Hauptbande zeigt ein gleichartiges Verhalten.

4. Anisaldehyd (III. 98): Wie bei Benzaldehyd ist die Veränderung des Hauptmaximums bei Zugabe von Wasser (— — —) und von Alkohol (· · · · ·) dargestellt.

5. Eingehend untersucht, aber hier nicht in Kurvenform wiedergegeben ist das Verhalten der Hauptbande des Acetaldehyds (III. 90), welches mit den abgebildeten Beispielen übereinstimmt bei im ganzen nicht sehr starker Verlagerung. Die langwelligen Nebenbanden zeigen wieder ein abweichendes Verhalten.

Zu dieser Gruppe gehören jedenfalls noch zahlreiche weitere Stoffe, bei denen die Spektren in 62- und 96%iger H_2SO_4 erheblich verschieden sind, und bei denen die noch nicht eingehend durchgemessene Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration vermutlich einen gleichartigen Verlauf zeigt wie die Kurven der Abbildungen. In der Hauptsache handelt es sich bei diesen Stoffen (bzw. ihren Reaktionsprodukten mit der Säure) nur um Verlagerungen der Absorptionskurve ohne starke Änderungen ihres Verlaufs. Folgende

¹⁾ Die Ultraviolettabsorption von Benzaldehyd und Salicylaldehyd wurde schon von E. C. C. BALY und F. G. TRYHORN in Alkohol und in konzentrierter Schwefelsäure verglichen (J. chem. Soc. London **107** (1915) 1121). Ihre Ergebnisse stimmen in der Hauptsache mit unseren überein. Wegen des zwar nicht starken, aber deutlichen Einflusses der Aldehydkonzentration auf die Lage der Banden sei bemerkt, daß unsere Messungen im allgemeinen an 0.01% igen Lösungen vorgenommen wurden.

Verbindungen sind hier zu nennen: Salicylaldehyd¹⁾, Zimtaldehyd (III, 94), Zimtsäure (III, 93), Zimtsäureäthyl (III, 93), Acetophenon (III, 94), Anthrachinon (V, 37 und 42), Brenzschleimsäure (IV, 201).

In manchen Fällen läßt sich durch Untersuchung der Ultraviolettabsorption die Geschwindigkeit der Reaktion verfolgen, welche unter der Einwirkung der Schwefelsäure abläuft. Sehr geeignet ist hierfür die Bildung von Furfurol bzw. furfurolähnlichen Körpern aus Zuckern (I). Bei Ansatz in Schwefelsäure von verschiedener Konzentration steigt die Höhe der Bande des entstehenden Furfurols bei 70 bis 80% H_2SO_4 steil an; in 85% iger H_2SO_4 ist nach eintägiger Einwirkung bei Zimmertemperatur praktisch bereits vollständige Umsetzung erreicht. Die genauere Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Schwefelsäurekonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit (und Zuckerart) würde eingehendere Messungen unter planmäßiger Abänderung der Konzentrationen und der Versuchszeiten erfordern. Meistechnisch sind hierbei keine besonderen Schwierigkeiten zu erwarten.

Übersicht über einige Stoffe von abweichendem Verhalten.

Daß in Schwefelsäure an sehr vielen organischen Stoffen eine gegenüber den gewöhnlichen Lösungsmitteln weit nach Langwellig verlagerte Absorption auftritt, ist qualitativ altbekannt. Bei den im vorigen Abschnitt betrachteten Verbindungen war darüber hinaus bemerkenswert, daß die Form der Absorptionskurve in ihrem Hauptteil nicht wesentlich verändert wird. Demgegenüber soll an dieser Stelle kurz darauf hingewiesen werden, daß in sehr vielen Fällen ein andersartiges spektrales Verhalten zu beobachten ist²⁾. Es mögen einige Gruppen hervorgehoben werden:

1. Stoffe mit Hauptänderung der Absorption bei mittleren Schwefelsäuregehalten. Sie sind vielleicht unmittelbar an die Gruppe der Benzoesäure anzuschließen, bloß eben mit anderem Umwandlungsbereich. Eingehende Untersuchungen hierzu liegen noch nicht vor. Thymol (II, 117) und Benzpyren (V, 41) sind in ihrem spektralen Verhalten mit Benzoesäure nicht einfach zu vergleichen, weil bei ihnen wesentliche qualitative Veränderungen des Spektrums eintreten.

2. Stoffe, deren Spektrum schon durch sehr geringe Schwefelsäurezugaben zu Wasser oder Alkohol stark verändert wird. Beispiel: Anilin (II, 114). Hier handelt es sich um andere Einflüsse als bei der Wirkung hoher Schwefelsäurekonzentrationen³⁾.

3. Stoffe mit verwickelteren spektralen Veränderungen: Es kann sich z. B. um das Auftreten von drei Spektralformen mit verschiedener Abhängigkeit von

¹⁾ BALY und TRYHORN (a. a. O.) geben als Bandenmaxima in Alkohol an: 2585 und 3280 Å, in Schwefelsäure 2920 und 3970 Å. Die Verlagerung der beiden Banden ist in Frequenzeinheiten nur wenig verschieden: 4460 bzw. 5300 cm^{-1} .

²⁾ Hierher gehören z. B. auch Oxoniumsalze von Pyronen: A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **52** (1919) 1523. ³⁾ Vgl. G. SCHEIBE und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 2617.

der Schwefelsäurekonzentration handeln. Zwei Acridinfarbstoffe (IV, 215), *o*-Aminozotoluol (IV, 220) und die Gallensäuren (V, 47) können hier als eingehender untersuchte Beispiele genannt werden. Ferner sei an die weiter oben schon erwähnte blaue Nebenbande erinnert, die Benzaldehyd in Schwefelsäure ergibt. Auch bei einem Teil dieser Stoffe können ähnliche Gesetzmäßigkeiten herrschen wie bei der Benzoesäure; sie sind aber nicht in so einfacher Weise klarzustellen. — In diese Gruppe gehören ferner z. B. die ungesättigten Fettsäuren mit langer Kohlenstoffkette, bei denen in verdünnter Schwefelsäure eine verhältnismäßig kräftige Absorptionsbande neu hervortritt, die weder in Alkohol noch in konzentrierter Schwefelsäure vorhanden ist (III, 82; vgl. dazu Anthracen V, 40).

4. Stoffe ohne erhebliche Änderung der Absorption unter Einwirkung der Schwefelsäure: Harnsäure (IV, 203) und Porphyrin (IV, 205) sind zwei sehr verschiedenartige Vertreter dieser Gruppe. Im allgemeinen ist die Absorption in konzentrierter Schwefelsäure gegenüber wässrigen oder alkoholischen Lösungen bei diesen Verbindungen um 50 bis 100 Å nach Langwellig verlagert. Die Verschiebung ist also gering und aus diesem Grunde bisher noch nicht genauer auf ihren Konzentrationsgang untersucht worden. Es ist möglich, daß für einen Teil dieser Stoffe ebenfalls die oben besprochenen Beziehungen gelten, und daß nur der Unterschied in der Lage der Banden der beiden Spektralformen gering ist. Zum Teil kann es sich aber selbstverständlich auch um ganz andersartige Verhältnisse handeln, also um Spektren, bei denen in dem untersuchten Bereich nicht zwei ähnliche Formen mit verschiedener Lage des Maximums auftreten.

Die Spektren in Phosphorsäure.

Das spektrale Verhalten der organischen Stoffe in Phosphorsäure ist, soweit es bisher untersucht wurde, in den Hauptzügen das gleiche wie in Schwefelsäure. Es besteht aber der Unterschied, daß Phosphorsäure schwächer wirkt. Es kann folgender Vergleich angestellt werden: Das Absorptionsmaximum liegt in 83%iger H_3PO_4 für Benzaldehyd und Anisaldehyd bei 2560 und 2950 Å (III, 98). Dies entspricht, wie der Vergleich mit den Abb. 2 und 4 lehrt, einem Schwefelsäuregehalt von rund 65%¹⁾. Auch bei Stoffen mit andersartigem spektralen Verhalten ergibt sich ungefähr das gleiche Wirkungsverhältnis. Das trifft auch für Gallensäuren zu: besonders ist das Auftreten der starken Blaubande der Cholsäure bei 4600 Å hervorzuheben, das bei nachträglicher Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure sowohl zu Ansätzen in 62%iger H_2SO_4 wie auch zu Ansätzen in 83%iger H_3PO_4 zu beobachten ist (V, 51). Bei planmäßiger Untersuchung wird sicher noch eine große Anzahl verschiedener Stoffe in diesen Zu-

¹⁾ Benzoesäure wurde nur in einem Gemisch von 96%iger H_2SO_4 und 83%iger H_3PO_4 zu gleichen Teilen untersucht; das Spektrum entspricht 80%iger H_2SO_4 . Dies Ergebnis paßt gut zu den oben angeführten.

sammenhang einzuordnen sein. Bei Acetophenon und Anthrachinon, bei denen die Schwefelsäurespektren nur für die Konzentrationen 96%, und 62 bzw. 68% ausgemessen worden sind, stimmen die Spektren in Phosphorsäure nahezu mit den in der verdünnten Schwefelsäure beobachteten überein (Acetophenon: III. 98. Bandenmaximum des Anthrachinons in konzentrierter Phosphorsäure: 2600, 2800 und 3500 Å: Stärkeverhältnis wie in 68% iger H_2SO_4 ; vgl. V. 37).

Auf der anderen Seite läßt aber der bisherige Versuchsstoff bereits Abweichungen erkennen. Es treten nicht nur besondere Nebenbanden in Phosphorsäure auf, welche auf einen teilweise abweichenden Reaktionsablauf hinweisen, sondern es kann auch die Lage des Hauptmaximums der Absorption einer Schwefelsäurekonzentration entsprechen, die nicht in der Nähe des oben hervorgehobenen Wertes von rund 65% liegt.

Bei Tyrosin ist die Absorption in Phosphorsäure kurzweiliger als in 62% iger H_2SO_4 (III. 98). Die an der gleichen Stelle der früheren Arbeiten angegebenen Spektren von Aceton und Pyrogallol sind in dieser Hinsicht noch nicht sehr eingehend untersucht worden. Dagegen ist Anisaldehyd entgegen den Zahlen in der Tabelle S. 98 der Mitteilung III vermutlich der Gruppe von normalem Verhalten zuzurechnen: gerade in diesem Bereich ist die Festlegung des Maximums wegen der schon weiter oben hervorgehobenen schlechteren Ausprägung des Spektrums nur mit größerer Unsicherheit möglich; die Kurve der Abb. 4 in dieser Arbeit ist auf Grund neuerer Aufnahmen ermittelt. — Mäßige Abweichungen in der anderen Richtung zeigen Furfurol und Acetaldehyd. — Nebenbei ist zu erwähnen, daß die Löslichkeit vieler Stoffe in konzentrierter Phosphorsäure erheblich schlechter ist als in konzentrierter Schwefelsäure; auch hierin besteht eine Vergleichsmöglichkeit von Phosphorsäure mit Schwefelsäure von geringerer Konzentration. Quantitative Angaben hierüber können wir nicht machen: sie könnten aber gerade durch Ausmessung der Absorptionsspektren gewonnen werden.

Gesamtbetrachtung.

Eine einfache Deutung der Ergebnisse an den verschiedenen organischen Stoffen ist bei der Verschiedenheit ihres Aufbaues und ihrer Reaktionsmöglichkeiten nicht zu erwarten. Wir besprechen hier nur die eingehender betrachtete Gruppe der Benzoesäure. Es ist anzunehmen, daß eine große Anzahl von anderen, noch nicht genau untersuchten Verbindungen ebenfalls hierher gehört. Soweit die bisherigen Messungen erkennen lassen, handelt es sich in diesen Fällen mit starker Verschiebung der Absorption ohne entscheidende Änderung in der Form der Kurve um die Ausbildung von zwei verschiedenen Zuständen des Moleküls in konzentrierter Schwefelsäure bzw.

in Wasser oder Alkohol. Zwei verschiedene „Chromophore“ anzunehmen, ist nicht angebracht; es liegt vielmehr offenbar ein einziger „Chromophor“ in dem üblichen Sinne vor, also stets die gleiche Elektronensprungbande, wobei die Energiestufen in konzentrierter Schwefelsäure enger zusammengedrängt sind.

Die gefundene Abhängigkeit von der Säurekonzentration wäre nach dieser Auffassung in folgender Weise zu deuten: es bildet sich ein Gleichgewicht aus in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration. In schwacher und in sehr starker Säure ist überwiegend nur einer der beiden Zustände im Spektrum erkennbar¹⁾. Die Umwandlung ist in der Hauptsache auf einen ziemlich engen Bereich der Schwefelsäurekonzentration zusammengedrängt. Die genannten Stoffe stellen gewissermaßen Indikatoren für diejenige Eigenschaft der Schwefelsäure dar, welche die Molekümlagerung bzw. die Veränderung der Energiestufen der maßgebenden Elektronen bestimmt. Die gleiche Eigenschaft kommt in dem starken Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit der Zucker zum Ausdruck und wird auch in Phosphorsäure wirksam.

Um welche Eigenschaft der Schwefelsäure es sich handelt, kann aus den bisherigen Versuchen noch nicht mit Sicherheit erschlossen werden. Die verschiedenen Größen, welche den Zustand der Schwefelsäure und ihre Zusammensetzung kennzeichnen, zeigen zum Teil einen ungleichmäßigen Gang mit der Konzentration an H_2SO_4 bzw. SO_3 , so daß mehrfach sogar Maxima bei bestimmten Konzentrationen hervortreten; es wird deswegen auf das Schrifttum verwiesen²⁾. Daß die chemischen Wirkungen der Schwefelsäure auf verschiedenartigen Umwandlungen beruhen, ist bekannt. Eine große Rolle spielen dabei Salzbildung und Anlagerungsreaktionen³⁾. Sehr wichtig ist jedenfalls das Wasseranziehungsvermögen der Schwefelsäure, welches nach dem Dampfdruck bzw. der Erniedrigung des Dampfdruckes beurteilt werden kann. Es ergibt sich hierdurch eine Vergleichsmöglichkeit mit Phosphorsäure. Der H_2O -Druck ist über 83% iger H_3PO_4 gleich dem

¹⁾ Es ist anzunehmen, daß auch das Absorptionsspektrum jedes der beiden Moleküllustände in gewissem Umfang von der H_2SO_4 -Konzentration abhängt. Dieser Einfluß ist aber offenbar nicht groß. ²⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927) 363. Reichlich Stoff zu dieser Frage enthalten mit Schrifttumsnachweisen LANDOLT-BÖRNSTEINS „Physikalisch-chemische Tabellen“. ³⁾ Wegen der hierher gehörigen Untersuchungen von A. HANTZSCH sei besonders auf Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927) 1933 verwiesen.

H_2O -Druck über 62%iger H_2SO_4 . Der oben durchgeführte Vergleich des spektralen Einflusses beider Säuren hatte nun tatsächlich ein durchschnittlich in diesem Bereich liegendes Verhältnis ergeben. Die Abweichungen gehen zum Teil aber über die Fehlergrenze hinaus. Die bisherigen Messungen führen also zu dem Schluß, daß das Wasseranziehungsvermögen der beiden Säuren bei Benzoesäure und den anderen Stoffen von gleichem Verhalten in erster Linie bestimmend für die Lage der Absorptionsbanden sein kann; das gleiche wird, wie die oben besprochenen Ergebnisse lehren, auch für manche Stoffe mit anderem spektralen Verhalten gelten. Betrachtung dieser Eigenschaft allein reicht aber zur Deutung der erhaltenen Befunde nicht aus. Es treten noch weitere Einflüsse mehr selektiver Art hinzu. Die Dipol- und die Solvatationskräfte sind hierbei in Betracht zu ziehen¹⁾.

Eine sichere Deutung würde umfassendere Untersuchungen und Überlegungen erfordern. Es geht aber schon aus den bisherigen Ergebnissen hervor, daß hier sehr bemerkenswerte und zugleich starke spektrale Erscheinungen zu beobachten sind, deren feinere Verfolgung nicht nur eine Erweiterung der Kenntnis über die Einzelstoffe verspricht, sondern auch wichtige Aussagen über die Schwefelsäure und verwandte Lösungsmittel und deren allgemeine Einwirkung auf organische Stoffe ermöglichen wird.

¹⁾ Vgl. hierzu unter anderen die Arbeiten von KORTÜM, Z. physik. Chem. (B), z. B. **38** (1937) 1.

Anmerkung bei der Korrektur: Nach Abschluß dieser Arbeit erhielt ich Kenntnis von der in J. Amer. chem. Soc. **1935**, 2103 erschienenen Abhandlung von FLEXSER, HAMMETT und DINGWALL, welche für eine Reihe organischer Stoffe in Schwefelsäure verschiedener Konzentration die Absorptionsspektren gemessen haben und die Ergebnisse zur Berechnung der Basenstärke verwenden. Wegen voller anderweitiger Inanspruchnahme ist es mir zur Zeit leider unmöglich, meine eigenen Messungen damit eingehend zu vergleichen.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 109: Pentaerythrit und verwandte Molekülformen.

Von

O. Ballaus und J. Wagner.

(200. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 15. 10. 39.)

Es werden die RAMAN-Spektren der Kristallpulver von Molekülen der Form $C(CH_2X)_4$ mit $X=OH, Cl, Br, J$, sowie der Schmelze von $C(CH_2Cl)_4$ und des flüssigen Tetramethyläthers $C(CH_2OCH_3)_4$ mitgeteilt. In der Diskussion der Ergebnisse wird von der für das gasförmige Tetrabromid und Tetraiodid durch Elektronenbeugungsversuche festgelegten Molekülform mit der Symmetrie V_d ausgegangen und versucht, ob sich die Spektren mit ihr vereinen lassen, bzw. ob sie sich jener Erwartung einfügen, die man durch gedankliche Ausführung des Überganges $C(CH_3)_4 \rightarrow C(CH_2 \cdot X)_4 \rightarrow C(CH_2)_4$ -Radikal aussprechen kann. Dies ist für die Halogenide, was Zahl und Lage der RAMAN-Frequenzen (Ultrarot- und Polarisationsmessungen liegen nicht vor) anbelangt, im allgemeinen der Fall. Pentaerythrit selbst scheint sich, beurteilt nach seinem CH -Valenzfrequenzspektrum, etwas anders zu verhalten. Beim Übergang zur Schmelze treten im Tetrachlorid Änderungen im Spektrum auf, die als ein Hinweis auf die Koexistenz einer zweiten Molekülform gedeutet werden.

Einleitung.

NAYAR¹⁾ hat 1938 das am Kristallpulver gewonnene RAMAN-Spektrum des Pentaerythrits $C(CH_2 \cdot OH)_4$ veröffentlicht. Aus dem Umstand, daß für dieses 21atomige Molekül nur 22 RAMAN-Frequenzen gefunden wurden — statt 57 bei Fehlen von Entartung und Linienverbot — schließt er auf das Vorhandensein von Tetraedersymmetrie, und zwar nicht nur für das Kohlenstoffgerüst, sondern für das ganze Molekül. Im weiteren faßt er die $CH_2 \cdot OH$ -Gruppe als eine einheitliche Masse auf, vergleicht mit den Spektren von Tetramethylmethan bzw. -silan und kommt auf Grund dieses Vergleiches zu einer Art Zuordnung der Frequenzen zu den Ketten-schwingungen.

Dieses Vorgehen sowohl wie die gezogenen Schlußfolgerungen sind unrichtig. Ist schon das Zusammenfassen etwa einer CH_3 -Gruppe zu einer einheitlichen Masse eine zwar häufig notwendige, aber — wie

¹⁾ G. P. NAYAR, Proc. Indian Acad. Sci. 7 (1938) 251.

sich immer mehr herausstellt — doch nur grobe Näherung, so ist das „Vereinheitlichen“ einer ganzen Kette, wie $CH_2 \cdot OH$, durchaus abwegig. Ebenso abwegig erscheint es uns, die Winklung der Kette $C \cdot CH_2 \cdot OH$ aufgehoben zu denken, infolgedessen Tetraedersymmetrie für das ganze Molekül zu erwarten und für diese Erwartung dann noch eine Bestätigung aus dem RAMAN-Spektrum ableiten zu wollen.

Die Verhältnisse liegen hier viel zu verwickelt, als daß man lediglich bei Kenntnis des RAMAN-Spektrums eines einzigen Vertreters dieser Konfiguration, aber ohne Kenntnis von Ultrarot- und Polarisationsmessungen so bestimmte Aussagen wie: „Es wurde gezeigt, daß das Molekül Tetraedersymmetrie hat“ (zitiert aus der Zusammenfassung NAYARS) verantworten könnte.

Um unsererseits einen Beitrag zur Beantwortung der an die Schwingungsspektroskopie gestellten Frage nach der Struktur von Molekülen der Form $C(CH_2 \cdot X)_4$ zu geben, haben wir die RAMAN-spektren des Pentaerythrit selbst, sowie die seiner Halogenwasserstoffsäureester und seines Tetramethyläthers — also von Substanzen mit $X = OH, OCH_3, Cl, Br, J$ — aufgenommen. Für $X = OCH_3$ wurde am flüssigen, für $X = Cl$ am geschmolzenen Zustand, für $X = OH, Cl, Br, J$ am Kristallpulver beobachtet. Die Versuchsergebnisse sind zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

a) Vergleich unserer mit NAYARS Messungen an Pentaerythrit.

Vergleichstabelle zu Pentaerythrit $C(CH_2 \cdot OH)_4$.

Nr.	NAYAR	BALLAUS-WAGNER	Nr.	NAYAR	BALLAUS-WAGNER
1	—	310 (00?) k_2	15	1396 (2b) k	1391 (1) k_5, e_1
2	443 (2) k	447 (1) k_1, e_1	16	1434 (3b) k	1432 (1) k_1
3	510 (1) k	521 (00) k_1	17	1474 (4b) k	1477 (1) k_1, e_1
4	811 (6) k, i	813 (4) k_5, e_1	18	—	2655 (00?) k_2
5	874 (5) k	876 (2) k_5, e_1	19	2743 (3b) k	2743 (1) k_1
6	—	943 (0) k_5, e_1	20	[2834] (2b) k	2796 (1) k_1
7	—	962 (0) k_1, e_1	21	[2884] (0) k	—
8	1009 (0?) k	1007 ($1/2$) k_1, e_1	22	[2923] (9b) k, i	2883 (6) k_1, i
9	1037 (3) k	1044 (1) k_5, e_1	23	2934 (4) k	2926 (3) k_1
10	1074 (6) k	1074 (5) k_5, e_1	24	2961 (10) k, i	2950 (8) k_1, i
11	1130 (2) k	1131 (2) k_5, e_1	25	—	3019 (0) k_2
12	1221 (0) k	—	26	3252 (2b) k	3257 (1b) k_1
13	1232 (5) k	1228 (3) k_5, e_1	27	3335 (2b) k	3336 (1b) k_1
14	1281 (2b) k	1275 (1) k_5, e_1			

Wie aus der Vergleichstabelle — der Index neben der Erregerlinie gibt an, auf wieviel Platten die Streulinie gefunden wurde — ersichtlich ist, herrscht im Frequenzgebiet unter 1500 cm^{-1} (Linie 1 bis 17) hinreichende Übereinstimmung in den Frequenzangaben, während die Intensitätsverhältnisse etwas verschieden eingeschätzt wurden. Im Gebiet der CH -Valenzfrequenzen (Linie 18 bis 27) treten jedoch merkwürdige Widersprüche auf: Wir haben hier die Gegenüberstellung der beobachteten Linien nicht nach den Frequenzwerten, sondern nach den Intensitäten durchgeführt. Dann haben wir um die schwache Linie 21, NAYAR um die schwachen Linien 18 und 25 zu wenig beobachtet. Die übrige Intensitätsverteilung ist gemeinsam, dafür stimmen die von uns eckig geklammerten Frequenzangaben NAYARS nicht mit unseren überein. Wir vermuten, daß es sich bei ihm um Rechenfehler handelt und werden darin durch eine ungefähre Ausmessung des in seiner Arbeit photographisch wiedergegebenen Streuspektrums bestärkt.

b) Die spektrale Erwartung für die Moleküle $C(CH_2 \cdot X)_4$.

Für die in Benzol gelösten Derivate $X = Cl, Br, J$ wurde das Dipolmoment nahe gleich Null gefunden¹⁾. Dadurch allein ist aber, da es wegen der Verschenkbareit der CX - um die CC -Bindungen eine ganze Mannigfaltigkeit dipolfreier Konfigurationen gibt, die Molekülform noch nicht festgelegt. Elektronenbeugungsversuche²⁾ am gasförmigen Brom- und Jodderivat ergaben, daß die 4 Halogenatome die Ecken eines Quadrates (Diagonale für $Br \dots 6'0$, für $J \dots 6'3\text{ Å}$) besetzen, in dessen Zentrum sich das quartäre C -Atom befindet, während die vier anderen C -Atome in zwei zum Quadrat senkrechten, die Diagonalen enthaltenden Ebenen so liegen, daß die $C-C-C$ -Winkel $109^\circ 28'$ betragen. Dies heißt, daß das Kohlenstoffgerüst die Tetraedersymmetrie T_d , das ganze Molekül $C(CH_2 \cdot X)_4$ aber nur die Symmetrie $V_d = D_{2d} = S_{4d}$ besitzt (vgl. Abb. 1).

Wir wollen diese für den Gaszustand bestimmte Molekülform auch der Diskussion der am Kristallpulver gewonnenen Spektren zugrunde legen. Auch die 1,2-Dihalogenäthane weisen im gasförmigen und festen Zustand die gleiche Konfiguration, nämlich die ebene trans-Lage auf, während im flüssigen Zustand durch Betätigung der Drehbarkeit die cis- und trans-Lage koexistieren. Die Spektren von $C(CH_2 \cdot X)_4$ kann man sich dann aus dem des Tetramethylmethans

¹⁾ L. EBERT, R. EISENSCHITZ und H. v. HARTEL, Z. physik. Chem. (B) **1** (1928) 94. ²⁾ H. DE LASZLO, C. R. Acad. Sci. Paris **198** (1934) 2235.

$C(CH_3)_4$ dadurch entstanden denken, daß man je ein passend gelegenes H -Atom der 4 Methylgruppen allmählich schwerer werden läßt; für $m_{H'} = \infty$ und $f(C \cdot X) = 0$ gehen die Spektren in das des Radikals $C(CH_2)_4$ über, das sich hinsichtlich der Lage der Kettenfrequenzen nur unwesentlich vom Spektrum des Tetramethylmethans unterscheiden wird.

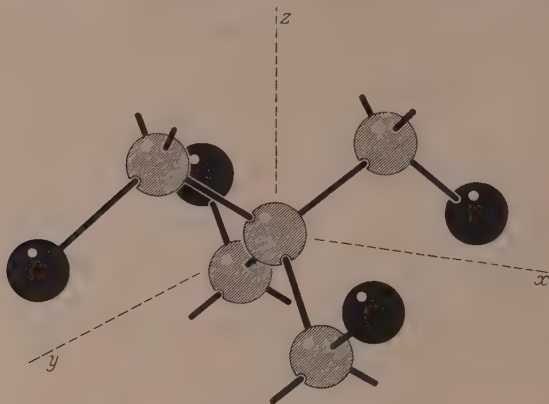


Abb. 1. Die Form des Moleküls $C(CH_2 \cdot Br)_4$ nach Elektronenbeugungsversuchen.

Tabelle 2. Der Übergang: $C(CH_3)_4 \longleftrightarrow C(CH_2 \cdot X)_4$.

T_d	C_3	S_4	C_2^z	C_2^y	$C \cdot C; CH_3$		$CH_2; C \cdot C \cdot X$	S_4^z	C_2^z	C_2^y	σ_v	V_d				
A_1	p	ia	s	s	s	1 2	\longleftrightarrow	3	2 + 2	s	s	s	p	ia	A_1	
E	dp	ia	e	e	s	1 3	\leftarrow \leftarrow									
A_2	v	ia	s	as	s	0 1	\longleftrightarrow	3	1 + 1	as	s	s	as	dp	ia	B_1
F_1	v	ia	e	e	e	0 4	\longleftrightarrow \leftarrow \rightarrow	3	0 + 1	s	s	as	as	v	ia	A_2
							\rightarrow \rightarrow	6	2 + 3	e	as	e	e	dp	a	E
F_2	dp	ia	e	e	e	2 5	\leftarrow \longleftrightarrow	3	2 + 2	as	s	as	s	dp	a	B_2
1	2				3	4	3'	2'				1'				

In Tabelle 2 sind für $C(CH_3)_4$ (linke Hälfte) und $C(CH_2 \cdot X)_4$ (rechte Hälfte) in den Spalten 1 und 1' die Klassenbezeichnung der Schwingungsformen und die Auswahlregeln, in 2 und 2' die Symmetrieeigenschaften der betreffenden Schwingungen, in 3 und 3' die Zahl der zu den einzelnen Klassen gehörenden Ketten- bzw. CH -Frequenzen

angegeben. Man erhält dies alles leicht mit Hilfe der Tabellen 15 und 29 in KOHLRAUSCHS S.R.E. II (Springer, 1938). Die zwischen den Tabellenhälften eingezeichneten Pfeile geben an, wie beim Übergang von T_d nach V_d — Verlust von 4 C_3 -Achsen und 4 σ_r -Ebenen, Übergang von 4 CH - nach 4 Kettenbindungen, daher Übergang von 12 CH - nach 12 Kettenschwingungen — die Schwingungen der zu $C(CH_3)_4$ gehörigen Klassen sich aufteilen auf die Schwingungen der zu $C(CH_2 \cdot X)_4$ gehörigen Klassen.

Die Aussagen der Tabelle 2 lassen sich noch ergänzen durch nähere Angaben über die Schwingungen der Methylengruppen. Jede derselben ist zu 6 Normalschwingungen befähigt, von denen drei — sie wurden in Mitteilung 107¹⁾ mit ω_1 , ω_2 , ω_3 bezeichnet — zu σ_r symmetrisch, die anderen drei, ω_5 , ω_6 , ω_7 zu σ_r antisymmetrisch sind. Die ersteren gehören daher im System V_d zu den Klassen A_1 , B_2 , E , die letzteren zu A_2 , B_1 , E ; je vier zu einem bestimmten ω_i gehörige CH -Formen unterscheiden sich nur in den Phasenbeziehungen: In A_1 z. B. schwingen alle 4 Methylengruppen in gleicher Phase, in B_2 sind die zur gleichen σ_v -Ebene gehörigen Methylengruppen untereinander in gleicher, mit denen der anderen σ_r -Ebene aber in Gegenphase usw. Da bezüglich dieser Phasenvorschriften alle 6 Normalschwingungen gleichberechtigt sind, tritt auch gleiche Aufteilung ein: Zu A_1 und B_2 gehören je eine ω_1 -, ω_2 -, ω_3 -Form, zu A_2 und B_1 je eine ω_5 -, ω_6 -, ω_7 -Form, zu E je zwei miteinander entartende ω_1 -, ω_2 -, ω_5 -, ω_6 -, ω_7 -, ω_3 -Formen. — Im Hinblick auf die höchstwahrscheinlich nur sehr geringe Koppelung der CH -Schwingungen untereinander wird man damit rechnen müssen, daß Phasenunterschiede allein nicht viel für die Frequenzhöhe ausstragen werden; daß also zwischen den zu verschiedenen Klassen gehörigen ω_i zufällige Entartung eintreten wird. Für den Grenzfall wären dann wieder nur die sechs zu den Normalschwingungen gehörigen Grundfrequenzen zu erwarten. Deren Werte waren in den zwar nicht ganz vergleichbaren, aber dafür durchsichtigen Spektren der Methylenhalogenide $X \cdot CH_2 \cdot X$ die folgenden:

	ω_7	ω_5	ω_3	ω_2	ω_1	ω_6
zu σ_r	<i>as</i>	<i>as</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>s</i>	<i>as</i>
für $X=Cl$?	1149 (s)	1255 (ss)	1417 (st)	2985 (st)	3045 (m)
$X=Br$	723 (ss)	1090 (m)	1183 (s)	1388 (st)	2988 (st)	3061 (m)
$X=J$	713 (ss)	1028 (s)	1103 (m)	1348 (st)	2968 (st)	3048 (m)

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 69.

c) Vergleich von experimentellem Befund und Erwartung.

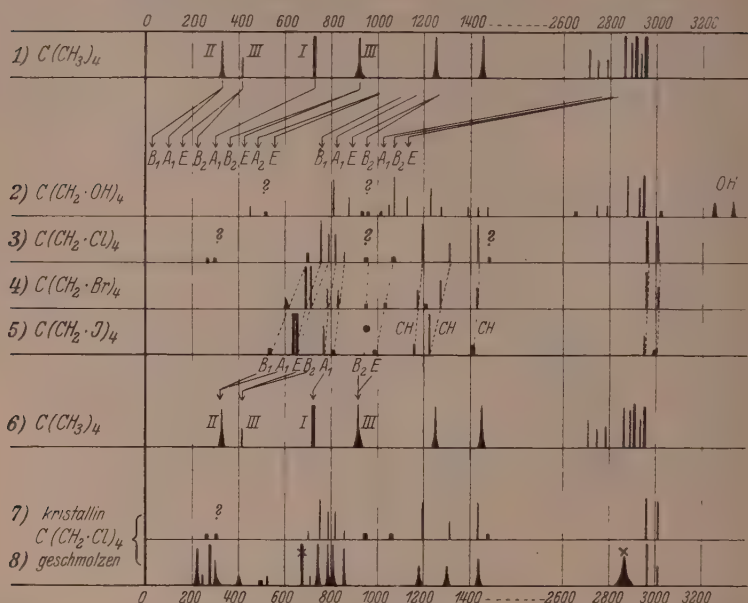


Abb. 2. Die RAMAN-Spektren des Pentaerythrits und seiner Halogenwasserstoffsäureester.

In Abb. 2 sind zunächst in den Zeilen 2 bis 5 die an den Kristallpulvern gewonnenen RAMAN-Spektren eingezeichnet; sie sind zwischen die Spektren des Tetramethylmethans gesetzt und sollen als Zwischenstationen des Überganges von Nr. 1 nach Nr. 6 [Tetramethylmethanradikal, eigentlich $C(CH_2)_4$] aufgefaßt werden. Dieser in Tabelle 2 schematisch beschriebene Übergang läßt sich jedoch nicht in allen Einzelheiten durchführen, da in Spektrum Nr. 1 nur die Kettenfrequenzen (I. Pulsation, II. zweifach, III. dreifach entartet) der Lage nach bekannt sind; die übrigen Frequenzen sind teils unbeobachtbar (Klasse A_2 und F_1 der Tabelle 2), teils nicht zugeordnet, weil für die CH -Schwingungen — vermutlich ebenfalls wegen zufälliger Entartung — die Verhältnisse unübersichtlich sind: so sollten im Frequenzgebiet unter 1500 cm^{-1} 6 CH -Frequenzen (bei größtmöglicher zufälliger Entartung mindestens drei) auftreten, während nur zwei beobachtet wurden.

Immerhin aber weiß man, daß dieser Übergang so beschaffen sein muß, daß bei Erreichen des Radikals Nr. 6 neun Kettenfrequenzen Null werden und ihrer sieben, darunter zwei entartete, in die vier verbleibenden Kettenfrequenzen von Nr. 6 übergehen müssen; sie müssen daher in den Spektren Nr. 2 bis 5 im Bereiche von etwa 400 bis 1100 cm^{-1} liegen, sofern nicht durch die Substitution wesentliche Änderungen in den geometrischen und dynamischen Verhältnissen des Kohlenstoffgerüsts eintreten und die ganze Schlußweise dadurch hinfällig machen. Die qualitativ zu erwartende Frequenzverteilung ist in Abb. 2 durch ausgezogene Übergangslinien und die beigefügte, aus Tabelle 2 entnommene Klassenbezeichnung angedeutet; deren Reihenfolge ist allerdings insofern noch willkürlich, als man nur weiß, daß die Übergangslinien nach abnehmenden Frequenzen geneigt sein müssen und die zu gleichen Klassen gehörigen sich nicht überkreuzen dürfen. Man weiß also, um ein Beispiel zu sagen, nicht, ob die höchste Kettenfrequenz zur Klasse *E* oder zu B_2 gehört.

Der Vergleich des experimentellen Befundes mit der Erwartung ergibt nun folgendes:

1. Man wird kaum im Zweifel sein, daß von den durch punktierte Linienzüge verbundenen Frequenzen die fünf höchsten, also 1150 bis 1200, 1200 bis 1300, ~ 1420 , 2960, 3000 zu den *CH*-Schwingungen ω_5 , ω_8 , ω_2 , ω_1 , ω_6 der Methylengruppen gehören. Diese Zuordnung stützt sich auf die Frequenzhöhe, den Frequenzgang und auch auf die Intensitätsverhältnisse.

2. Im Bereich der tiefsten Frequenzen, von $\Delta\nu=0$ bis etwa $\Delta\nu=500$, ist ein Vergleich deshalb nicht möglich, weil die Beobachtungsverhältnisse bei den Festkörperapparaten für sie zu ungünstig sind. Bei der Methode der komplementären Filter wird durch das zweite Filter nicht nur die Intensität der Erregerlinie *Hg k*, sondern auch die ihrer rotwärts gelegenen Umgebung stark abgeschwächt. Bei der Aufstrahlungsmethode erhält man neben der Erregerlinie *Hg e* einen starken Untergrund, dessen Abblendung zwar möglich, aber mit einer empfindlichen Herabsetzung der Lichtausbeute, also mit dem Nachteil überlanger Belichtungszeiten verbunden ist.

3. Im Bereich der Valenzfrequenzen der Kette, also etwa zwischen 500 und 1100 cm^{-1} scheint im ersten Augenblick recht gute Übereinstimmung mit der Erwartung zu herrschen. Hier treten in der Tat 7 Linien auf, die nach Frequenzhöhe und -gang sehr wohl

die erwarteten Kettenfrequenzen sein könnten. Dazu muß allerdings von dem Linienpaar [757 (5) und 790 (3) für *Cl*; 692 (8) und 712 (8) für *Br*; 642 (10) und 664 (10) für *J*] die eine Linie polarisiert (Klasse A_1), die andere depolarisiert (Klasse B_1 , B_2 oder E) vorausgesetzt werden. Einerseits bereitet dies wegen der insbesondere im Bromid und Jodid völlig gleichartigen Schärfe und Intensität beider Linien eine gewisse gefühlsmäßige Schwierigkeit; andererseits aber entspricht es wieder der Erwartung, daß in $C(CH_2 \cdot X)_4$ ebenso wie im ebenen Gebilde CX_4 (vgl. S.R.E. II, S. 71) zwei nahe frequenzgleiche, für CX charakteristische Schwingungen (und zwar zu A_1 und B_2 gehörig) vorhanden sind.

4. Im Alkohol Nr. 2 sind die Verhältnisse unübersichtlicher, so daß eine Fortsetzung der punktierten Verbindungslinien bis zu seinem Spektrum vorsichtshalber unterlassen wurde. Auffällige qualitative Widersprüche scheinen aber im Frequenzgebiet unter 1500 nicht aufzutreten. Dagegen müssen wir auf die unerwarteten Unterschiede im Gebiete der CH -Valenzfrequenzen verweisen: Die Spektren der Halogenide scheinen hier linienärmer als das Spektrum des Pentaerythrits zu sein. Trifft dies zu, dann muß irgendein Unterschied zwischen der kristallinen Struktur des Pentaerythrits und der seiner Tetrahalogenide bestehen. Auch die Verdopplung der OH -Frequenz einerseits, ihre erniedrigten Werte andererseits mögen, worauf schon NAYAR hingewiesen hat, auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführen sein und so mit diesem Unterschied zusammenhängen.

5. Im untersten Teil der Abb. 1 sind in den Zeilen 7 und 8 die am Kristallpulver und an der Schmelze des Tetrachlorids gewonnenen Spektren einander gegenübergestellt. Wir machen auf folgendes aufmerksam:

Erstens: Die Schmelze liefert fast durchwegs breite und diffuse Linien. Zweitens: Fast alle der am Kristallpulver beobachteten Linien treten auch im Spektrum der Schmelze auf, sind dort aber nach etwas tieferen Frequenzwerten verschoben. Drittens: Abgesehen vom tiefen Frequenzbereich, wo wieder ein Vergleich wegen der Unvollständigkeit der Kristallpulverbeobachtungen nicht angängig ist, liefert die Schmelze zweifellos zwei zusätzliche starke Linien, die am Kristallpulver nicht gefunden wurden. Es sind dies die in der Abbildung mit * bezeichneten Frequenzen $\nu = 676$ (8) und 2867 (3, Band).

Die eintretende Linienverbreiterung und insbesondere das Neuauftreten der starken Linie 676 fassen wir als einen Hinweis dafür

auf, daß beim Übergang vom kristallinen zum geschmolzenen Zustand eine neue, durch die Verschwenkbarkeit der CX -Bindungen ermöglichte Molekülform realisiert wird.

Anhang.

1. Pentaerythrit $C(CH_2 \cdot OH)_4$ (Kahlbaum). Mehrmals aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 258° bis 260° (Lit. etwa 253° , 250° bis 255°). Aufnahmen am Kristallpulver in den Festkörperapparaturen F_1 (Aufstrahlungsmethode, $Hg e$ -Erregung, S.R.E. II, S. 82) und F_2 (Methode der komplementären Filter, $Hg k$ -Erregung, S.R.E. II, S. 81): F_1 374, $t=62$; F_2 85, $t=24$; F_2 86, $t=48$; F_2 131, $t=56$; F_2 169, $t=24$; F_2 170, $t=48$; bei den beiden letzteren Aufnahmen wurde ein präziser gearbeiteter Spalt verwendet. $n=41$.

$\Delta\nu=310$ (00?) (k); 447 (1) (k, e); 521 (00?) (k); 813 (4) (k, e); 876 (2) (k, e); 934 (0) (k, e); 962 (0) (k, e); 1007 (1_2) (k, e); 1044 (1) (k, e); 1074 (5) (k, e); 1131 (2) (k, e); 1228 (3) (k, e); 1275 (1) (k, e); 1318 (1_2 ?) (k); 1391 (1) (k, e); 1432 (1) (k); 1477 (1) (k, e); 2655 (00?) (k); 2743 (1) (k); 2796 (1) (k); 2882 (6) (k, i); 2926 (3?) (k); 2950 (8) (k, i); 3257 (1b) (k); 3336 (1b) (k).

2. Pentaerythrittetramethyläther $C(CH_2 \cdot O \cdot CH_3)_4$. Darstellung: 10 g Pentaerythrittetraabromid (vgl. Nr. 4) wurden mit 10 g KOH ; 25 g CH_3OH durch 48 Stunden auf 120° bis 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser geschüttet und ausgeäthert; das nach Abdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wurde zweimal fraktioniert. Kp.₁₈ 90° bis 92° ; Kp.₇₃₈ 165° ; $n_{D,21} 1.4202$ (Lit. im Beilstein nicht angegeben). Aufnahmen an der Flüssigkeit auf Pl. 2686, m. F., $t=16$; Pl. 2687, m. F., $t=40$; Pl. 2688, o. F., $t=25$; bei den beiden letzteren Aufnahmen verengerter Spalt (0'04); Ugd mst., Sp st., $n=41$.

$\Delta\nu=323$ (4b) (e, e); 538 (1b) (e); 640 (1b) (k, e); 682 (1_2) (k, e); 809 (2) (k, i, e); 922 (2b) (k, e); 964 (2 sb) (k, i, e); 1106 (2sb) (k, i, e); 1250 (2b) (k, e); 1442 (5b) (k, f, e); 1474 (4b) (k, e); 2812 (8) (g, k, e); 2869 (8) (k, e); 2879 (8) (k); 2899 (8) (k, i, e); 2922 (4b) (k, e); 2980 (7b) (g, p, o, k, e).

3. Pentaerythrittetetrachlorid $C(CH_2Cl)_4$. Darstellung: 1 Mol Pentaerythrit wurde mit 4 Mol Thionylchlorid und 4 Mol Pyridin versetzt, nach Beendigung der Reaktion in Wasser gegossen, das Produkt abfiltriert, mit Wasserdampf destilliert, zweimal im Vakuum sublimiert und zweimal aus Alkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 97° (Lit. 95° , 97°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 427, $t=48$; F_1 428, $t=100$; F_2 159, $t=24$; F_2 161, $t=33$; F_2 163, $t=54$. $n=31$.

$\Delta\nu=273$ (00?) (k); 305 (00?) (k); 700 (1) ($k, e?$); 757 (5) (k, i, e); 790 (3) (k, e); 819 (3) (k, e); 858 (1) (k, e); 950 (00?) (k); 1064 (0) (k, e); 1198 (4) (k, e); 1308 (2) (k, e); 1437 (4) (k, f, e); 1483 (0?) (k); 2965 (8) (k, i, f, e); 3008 (4) (k, i, e).

4. Pentaerythrittetraabromid $C(CH_2 \cdot Br)_4$. Darstellung: 29 g Pentaerythrit wurden mit 101 g PBr_3 im Bombenrohr 2 Stunden auf 100° erhitzt und nach Zuschmelzen des Rohres die Reaktion bei 200° bis 220° in 6 Stunden beendet. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser herausgespült und nach dem Abfiltrieren mit kaltem Alkohol behandelt zur Entfernung der leicht löslichen Schmierer. Dann wurde das Tetraabromid mit Alkohol ausgekocht, durch Abdampfen desselben gewonnen und zweimal aus Alkohol mit Entfärbungskohle umkristallisiert. Weiße Blättchen

mit Fp. 161° bis 162° (Lit. 161° bis 162°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 351, $t=48$; F_2 90, $t=48$; n 30.

$\lambda\nu=602$ (1 b) (k, f, e); 692 (8) (k, f, e); 712 (8) (k, f, e); 782 (2) (k, e); 832 (1 b) (k, e); 956 (0) (k, e); 1030 (0?) (k); 1171 (2) (k, e); 1209 (0) (k, e); 1270 (3) (k, e); 1424 (2) (k, e); 2962 (4) (k, i, e); 3010 (2) (k, i, e).

5. Pentaerythrittetrajodid $C(CH_2 \cdot J)_4$. Darstellung: Pentaerythrit wurde mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor 2 Stunden auf 150° und nach Ablassen des Gases 2 Stunden auf 190° erhitzt. Das Produkt wurde mit Wasser und heißem Alkohol gewaschen und viermal aus Toluol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 222° (Lit. 225°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 430, $t=34$; $Hg\ k$ -Erregung in F_2 ergebnislos, offenbar wegen Absorption im Violett.

$\lambda\nu=642$ (10) (f, e); 664 (10) (f, e); 770 (3) (f, e); 808 (0) (e); 987 (0) (e); 1157 (1) (e); 1224 (5) (e); 1412 (1) (e); 2948 (2) (e); 3000 (0) (e).

6. Pentaerythrittetetrachlorid, geschmolzen; Pl. 3032, m. F., $t=14$, n 110° ; Aufnahme o. F., wegen Untergrundes unbrauchbar.

$\lambda\nu=212 \pm 13$ (4 sb) ($\pm e, f, c$); 239 ($1/2$) (e); 274 (7) ($\pm e$); 295 (3, breit nach rot) (e, c); 400 (1 b) (e, c); 500 ($1/2$) (e); 522 (1) (e, c); 676 (8) (g, f, e); 705 (1) (e); 745 (8 b) (e, c); 787 (5 b) (e); 807 (5 b) (e); 858 (4 b) (e); 1180 (2 bv) (e); 1300 (2 bv) (e); 1436 (3 bv) (e); 2867 (3 sb) (e); 2965 (5) (f, e); 3006 (2) (e).

Die Mittel zu dieser Untersuchung verdanken wir zum Teil der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Berichtigung

zu der Arbeit

„Kristallstruktur der Säureverbindungen des Graphits“
von W. RÜDORFF, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 42.

S. 48. Unterschrift zu Abb. 1: statt Cl_4^- lies ClO_4^- .

S. 66. Unter den Abb. 9a und 9b ist der Hinweis auf die (20 l)-Interferenzen unrichtig. Die (20 l)-Interferenzen liegen weiter außen und sind nicht mehr auf der Reproduktion.

S. 67. 2. Absatz, 2. Zeile: statt (00 l)-Interferenzen lies (10 l)-Interferenzen.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.

Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preislste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Die Ausgestaltung der Wärmeleitfähigkeitsmethode zur Messung der Molwärme sehr verdünnter Gase durch gleichzeitige Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten.

Von

A. Eucken und H. Krome¹⁾.

(Mit 13 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 39.)

Die in neuerer Zeit des öfteren benutzte Methode zur Bestimmung der Molwärme sehr verdünnter Gase durch Messung der Wärmeleitfähigkeit wird durch eine gleichzeitige Messung des Akkommodationskoeffizienten so ausgestaltet, daß sie (als Relativverfahren) nunmehr bei jedem beliebigen Gase anwendbar ist, auch wenn dessen Akkommodationskoeffizient gegenüber dem Grenzwert 1 oder dem des Bezugsgases erhebliche Unterschiede aufweist. Die Durchführung des Verfahrens erfolgt durch Verwendung eines geheizten Platinbandes (anstelle des sonst üblichen Hitzdrahtes); in unmittelbarer Nähe desselben befindet sich ein nicht geheizter sehr dünner *Pt*-Draht, der durch die von dem Bande sich entfernenden Molekeln erwärmt wird, woraus sich zunächst deren Temperatur und weiterhin der Akkommodationskoeffizient ergibt.

Messungen an einer Reihe von Gasen mit bekannten Molwärmen und Akkommodationskoeffizienten führten zu richtigen Werten für letztere.

Neu gemessen wurde H_2O - und N_2H_4 -Dampf. Die als Endergebnis oberhalb $0^\circ C$ erhaltenen Molwärmen dieser Gase stimmen befriedigend mit den spektroskopisch berechneten überein. Unterhalb 0° macht sich beim Hydrazin trotz der Kleinheit der für das Meßverfahren erforderlichen Drucke (von der Größenordnung 10^{-3} Torr) eine mit sinkender Temperatur stark zunehmende Assoziation der einfachen N_2H_4 -Molekeln zu Doppelmolekeln geltend.

Einleitung und Aufgabenstellung.

Zur Bestimmung der Molwärme von Gasen hat sich die zuerst von SCHREINER²⁾ benutzte und später von EUCKEN und WEIGERT³⁾, EUCKEN und BERTRAM⁴⁾ sowie HUNSMANN⁵⁾ erheblich vervollkommnete, neuerdings auch von KISTIAKOWSKY und Mitarbeitern⁶⁾ übernommene Methode der Wärmeleitfähigkeit bei kleinen Drucken als

¹⁾ D 7. ²⁾ E. SCHREINER, Z. physik. Chem. **112** (1924) 4. ³⁾ A. EUCKEN und K. WEIGERT, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 265. ⁴⁾ A. EUCKEN und A. BERTRAM, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 361. ⁵⁾ W. HUNSMANN, Z. Physik. Chem. (B) **39** (1938) 23. ⁶⁾ G. B. KISTIAKOWSKY und F. NAZMI, J. chem. Physics **6** (1938) 18; G. B. KISTIAKOWSKY, J. R. LACHER und F. STITT, J. chem. Physics **7** (1939) 289.

sehr nützlich erwiesen. Die Methode wird zweckmäßig nur zu Relativmessungen verwandt und beruht auf der Formel¹⁾ 2):

$$\frac{\Delta\dot{Q}_1}{\Delta\dot{Q}_2} = \frac{c_1 \bar{w}_1 \alpha_1 (C_{v1} + R/2) \Delta T_1}{c_2 \bar{w}_2 \alpha_2 (C_{v2} + R/2) \Delta T_2} = \frac{p_1}{p_2} \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \cdot \frac{\alpha_1 (C_{v1} + R/2) \Delta T_1}{\alpha_2 (C_{v2} + R/2) \Delta T_2}, \quad (1)$$

in welcher die Indices 1 und 2 sich auf die beiden zu vergleichenden Gase beziehen und $\Delta\dot{Q}$ die von einem elektrisch erwärmten Hitzdraht in der Zeiteinheit gegenüber der Umgebung abgegebene Wärmemenge, c (bzw. p) die Konzentration (bzw. den Druck), M das Molgewicht, α den Akkommodationskoeffizienten und C_v die Molwärme bei konstantem Volumen, ΔT die jeweilige Temperaturdifferenz bedeuten. $\Delta\dot{Q}_1$ wird von vornherein gleich $\Delta\dot{Q}_2$ eingestellt; außerdem wird durch passende Wahl des Verhältnisses p_1/p_2 $\Delta T_1 = \Delta T_2$ gemacht, um möglichst vergleichbare Bedingungen zu erhalten, vor allem in bezug auf die Wärmeableitung durch die Drahtenden und die Strahlung.

Wenn man nun auf diese Weise Gleichung (1) zur Ermittlung von Relativwerten der Molwärme zu verwenden beabsichtigt, so bedarf es offenbar einer genauen Kenntnis des Verhältnisses α_1/α_2 der Akkommodationskoeffizienten. Das bisherige Verfahren zu der Ermittlung von Relativwerten der Molwärme bestand im wesentlichen darin, Temperaturgebiete aufzusuchen, in denen sich beide α -Werte dem Grenzwert 1 so weit nähern, daß nur geringfügige, auf Grund anderer Erfahrungen angebbare Korrekturen angebracht zu werden brauchen. Hierdurch war die Methode aber auf tiefe Temperaturen und auf Gase, deren Akkommodationskoeffizienten in der Nähe von 1 liegen, beschränkt. Um von dieser Beschränkung freizukommen, wurde ein Verfahren entwickelt, welches das Verhältnis der Akkommodationskoeffizienten zu bestimmen gestattet, ohne daß es einer Kenntnis der Molwärme oder sonstiger Eigenschaften der Gasmolekeln bedarf³⁾.

¹⁾ A. EUCKEN und A. BERTRAM, a. a. O. ²⁾ W. HUNSMANN, a. a. O.

³⁾ Das von uns benutzte Verfahren dürfte neu sein. Auf eine andere Methode zur Ermittlung des Akkommodationskoeffizienten wies kürzlich SOPHUS WEBER hin (Danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 16 (1939) 9). Der Akkommodationskoeffizient wird bei dieser auf Grund bekannter Zusammenhänge (M. v. SMOLUCHOWSKI u. a.) aus dem Temperatursprungkoeffizienten berechnet. Bisher wurden indessen nur einige (ältere) Messungen entsprechend ausgewertet. Das Verfahren ist von dem von uns angewandten völlig verschieden; es hat gegenüber dem unserigen den Nachteil, daß die Auswertung die genaue Kenntnis der mittleren freien Weglänge der Gasmolekeln erfordert.

Bei Gasen, die im Meßgefäß nicht adsorbiert werden, führt man die Konzentrationsmessung am einfachsten dadurch aus, daß man kleine Gasmengen mittels Pipetten in das Versuchsgefäß einläßt. Schwieriger gestaltet sich jedoch die Konzentrations- bzw. Druckmessung, wenn eines der Gase adsorbiert wird. Zwei für derartige Fälle geeignete Methoden wurden bereits von HUNSMANN¹⁾ beschrieben. Sie erwiesen sich jedoch bei Gasen, die sehr stark adsorbiert werden, wie z. B. Wasserdampf, als nicht ausreichend. Um die Methode nach Möglichkeit zu vervollkommen, bestand somit weiterhin die Aufgabe, eine Art der Druckmessung zu erproben, welche von dem sich einstellenden Adsorptionsgleichgewicht völlig unabhängig ist.

1. Allgemeine Angaben über die meßtechnische Ergänzung der bisherigen Apparatur.

a) Verfahren zur Messung des Akkommodationskoeffizienten.

Der Akkommodationskoeffizient wird definiert durch den Ausdruck:

$$\alpha = \frac{T_m - T_0}{T_B - T_0}, \quad (2)$$

wenn T_B die Temperatur etwa eines geheizten, in der Mitte eines zylindrischen Meßgefäßes ausgespannten Platinbandes, T_0 die der auf dieses auftreffenden Molekeln und T_m die der von dort fortfliegenden Molekeln bedeuten. T_B und T_0 können ohne weiteres als bekannt angesehen werden: T_B durch den elektrischen Widerstand des Bandes; T_0 ist der Temperatur des Meßgefäßes bzw. der dasselbe umgebenden Temperaturbades gleichzusetzen, da die Molekeln sehr oft auf die Wand aufprallen, ehe sie einmal das Platinband erreichen. Eine Bestimmung von T_m , auf die es ankommt, kann offenbar grundsätzlich thermometrisch erfolgen, indem man unmittelbar neben dem Platinband einen dünnen, sehr schwach geheizten Platindraht spannt (Abb. 1) und dessen Erwärmung ($T_D - T_0$) mißt. Dabei muß selbstverständlich der Abstand zwischen Band und Draht so klein bzw. der Gasdruck so niedrig gewählt sein, daß die Molekeln auf dem Wege vom Band zu dem Draht keine Zusammenstöße mit

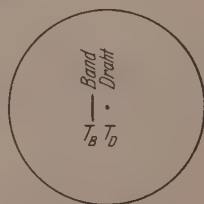


Abb. 1. Querschnitt durch das Meßgefäß.

¹⁾ W. HUNSMANN, a. a. O.

Molekeln von der Temperatur T_0 erleiden. Ferner ist zu beachten, daß der Draht nicht unmittelbar T_m liefert; vielmehr stellt sich eine Mitteltemperatur T_D zwischen T_m und T_0 ein, für welche zu setzen ist:

$$(T_m - T_D) = \beta (T_D - T_0). \quad (3)$$

Wenn man zunächst von dem Einfluß der Drahtenden und der Strahlung absieht, ist der Faktor β allein durch die geometrische Konfiguration der Anordnung bestimmt¹⁾. Aus Gleichung (3) und (2) ergibt sich bei Relativmessungen in erster Näherung eine Proportionalität zwischen dem Akkommodationskoeffizienten und der Temperaturdifferenz des Meßdrahtes gegenüber der Umgebung: $\alpha \sim (T_D - T_0)$, da $(T_B - T_0)$ konstant gehalten wird.

Außer durch den Akkommodationskoeffizienten wird aber die gesamte (mittlere) Drahttemperatur noch durch die Strahlung und die Ableitung an den Enden bestimmt. Diese beiden Einflüsse lassen sich nun im Prinzip dadurch ausschalten, daß man bei beiden Gasen auch den Draht auf die gleiche Temperatur bringt, was durch eine zusätzliche Heizung bei dem Versuch mit dem Gas mit dem kleineren Akkommodationskoeffizienten möglich ist.

Es läßt sich dann zeigen, daß für den Unterschied der Akkommodationskoeffizienten der beiden Gase gilt:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{C \Delta T'}{T_B - T_0}, \quad (4)$$

wobei C eine im Prinzip berechenbare, aber zweckmäßig empirisch zu bestimmende Konstante, $\Delta T'$ den Temperaturunterschied des Meßdrahtes gegenüber T_0 bedeutet, die sich nach Abstellung der Heizung des Bandes einstellt.

Zu Gleichung (4) gelangt man auf Grund folgender Überlegung: Dem Meßdraht wird (bei Verwendung eines durch den Index 1 gekennzeichneten Gases) infolge der Wärmeleitung durch das Gas und Strahlung von dem geheizten Bande aus die Energie

$$\Delta E^+ = K_1 \alpha_1 \lambda' c_1 [\alpha_1 (T_B - T_0) - (T_D - T_0)] + K_1 \sigma (T_B^4 - T_D^4)$$

zugeführt, wobei K_1 einen von den geometrischen Dimensionen der Anordnung abhängigen Faktor, λ' eine Abkürzung des Ausdrucks $\frac{w_1}{\sqrt{6\pi}} (C_v + R/2)$ darstellt.

¹⁾ Dies gilt unter der Voraussetzung, daß der Akkommodationskoeffizient am Draht für die vom Band kommenden (heißen) Molekeln der gleiche ist, wie für die von der Gefäßwand kommenden. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint in der Tat der Akkommodationskoeffizient in erster Linie von der Temperatur des Drahtes, nicht von der der ankommenden Molekeln abzuhängen.

Gleichzeitig verliert der Draht durch Wärmeleitung, Strahlung und Ableitung an den Enden den Energiebetrag:

$$\Delta E^- = K_{II} \alpha_1' c_1 (T_D - T_0) + K_{II} \sigma (T_D^4 - T_0^4) + A' (T_D - T_0).$$

Nach Einstellung einer konstanten Drahttemperatur muß $\Delta E^- = \Delta E^+$ sein. Hieraus folgt:

$$\left. \begin{aligned} K_I \alpha_1 (T_B - T_0) &= (K_I + K_{II}) (T_D - T_0) \\ &+ \frac{A' (T_D - T_0)}{\alpha_1 \lambda_1' c_1} - \frac{\sigma [K_I (T_B^4 - T_D^4) - K_{II} (T_D^4 - T_0^4)]}{\alpha_1 \lambda_1' c_1} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Für das zweite Gas ergibt sich der gleiche Ausdruck; doch sei angenommen, daß bei diesem eine zusätzliche Heizung vom Betrage H_D nötig sei, um wieder die gleiche Drahttemperatur wie im ersten Falle zu erreichen. Es gilt dann:

$$\left. \begin{aligned} K_I \alpha_2 (T_B - T_0) &= (K_I + K_{II}) (T_D - T_0) \\ &+ \frac{A' (T_D - T_0)}{\alpha_2 \lambda_2' c_2} - \frac{\sigma [K_I (T_B^4 - T_D^4) - K_{II} (T_D^4 - T_0^4)]}{\alpha_2 \lambda_2' c_2} - \frac{H_D}{\alpha_2 \lambda_2' c_2} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Da die Messungen, wie erwähnt, unter der Voraussetzung gleicher Wärmeleitfähigkeit der Gase erfolgen, ist zu setzen: $\alpha_1 \lambda_1' c_1 = \alpha_2 \lambda_2' c_2$. Durch Subtraktion der Gleichung (6) von Gleichung (5) erhält man somit, da ja T_B , T_D und T_0 in beiden Fällen die gleichen sind:

$$K_I (T_B - T_0) (\alpha_1 - \alpha_2) = \frac{H_D}{\alpha_2 \lambda_2' c_2} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_1 - \alpha_2 = \frac{H_D}{K_I (T_B - T_0) \alpha_2 \lambda_2' c_2}.$$

Stellt man nun die Heizung des Bandes ab (nicht aber die zusätzliche Heizung des Drahtes!), mißt die sich einstellende Übertemperatur $\Delta T'$ des Drahtes und faßt alle Konstanten der rechten Seite in der Konstanten C zusammen, so gelangt man in der Tat zu der Gleichung (4).

Die Durchführung der Messungen auf diese Art ist indessen experimentell verhältnismäßig umständlich und nimmt viel Zeit in Anspruch, wodurch leicht die Genauigkeit der Versuche infolge kleiner Undichtigkeiten der Apparatur u. dgl. beeinträchtigt wird; auch beeinflussen Schwankungen der Zimmertemperatur in merklichem Umfang die Meßgenauigkeit (wegen der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Zuleitungsdrähte usw.). Es wurde daher untersucht, ob sich die unmittelbar gemessene Temperaturerhöhung $T_D - T_0$ des dünnen Drahtes (bei eingeschalteter Bandheizung) in ihrer Abhängigkeit vom Akkommodationskoeffizienten zur Ermittlung der letzteren verwenden läßt. Es ergab sich empirisch (durch eine Anzahl von Messungen an Gasen mit bekannten α und C_v), daß sich $T_D - T_0$ (unter sonst gleichen Bedingungen) praktisch linear mit α ändert. Daher konnte diese Kurve, deren Verlauf möglichst genau festgelegt wurde, die eigentliche Grundlage für die Ermittlung unbekannter Akkommodationskoeffizienten bilden.

b) Die Druckmessung.

Die Druckmessung erfolgte mittels eines Hitzdrahtmanometers, welches dauernd auf der Temperatur 0° gehalten wurde. Zunächst wurde der gesamte relative Verlauf der Eichkurve dieses Manometers unter Verwendung eines nicht adsorbierbaren Gases (*Kr*) mittels der Pipettenmethode aufgenommen. Zur Gewinnung von Absolutwerten bei anderen Gasen wurden dann im Druckgebiet von etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mm einige Drucke mittels eines besonders konstruierten MACLEODSchen Manometers gemessen.

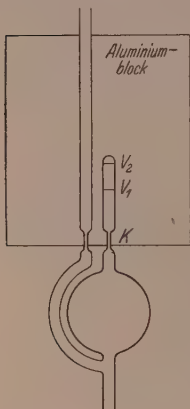


Abb. 2. Das heizbare MACLEODSche Manometer.

Das fragliche MACLEODSche Manometer war aus Jenaer Glas hergestellt. Das große Meßgefäß hatte ein Volumen von 540, das kleine ein solches von 0.1237 cm^3 . Der Durchmesser der „Kapillare“ betrug 0.8 cm. Mittels eines geschlitzten Aluminiumblockes konnte das kleine Meßvolumen auf höhere Temperaturen erwärmt werden, um mit demselben noch Gase, deren Dampfdruck bei Zimmertemperatur zu gering ist, messen zu können. Das kleine Volumen war mit dem großen Volumen durch eine Kapillare *K* verbunden, um die Wärmeableitung durch das Quecksilber zu verringern (Abb. 2). Der Druck im kleinen Volumen betrug 10 bis 30 mm und konnte mit einem Präzisionskathetometer auf $\frac{1}{100}$ mm abgelesen werden. Durch wiederholte Ablesungen konnte eine Genauigkeit von mindestens 1% erreicht werden.

Bei der Druckmessung in Gefäßen, die sich auf verschiedenen Temperatur befinden, ist nun im Prinzip die thermomolekulare Druckdifferenz bei kleinen Drucken zu berücksichtigen¹⁾. Es wurden daher Versuche angestellt, um ihre Größe bei den vorhandenen Gefäßdimensionen zu bestimmen. Die Bestimmung wurde ähnlich, wie in der Arbeit von HUNSMANN¹⁾ beschrieben, ausgeführt. Es ergab sich, daß die thermomolekulare Druckdifferenz bei den vorhandenen Rohrdimensionen und Temperaturdifferenzen noch innerhalb der Meßgenauigkeit lag.

2. Experimentelle Einzelheiten.

a) Versuchsanordnung.

Einen Überblick über die Versuchsanordnung gibt Abb. 3. Sie bestand aus dem Meßgefäß M_1 , dem Hitzdrahtmanometer M_2 , dem Pipettensystem P_1 , der durch eine Pipette verschlossenen Ausfrier-tasche P_2 als Vorratsgefäß für das leichtkondensierbare Gas und dem McLEODSchen Manometer. Zwischen McLEODSchem Manometer und der übrigen Apparatur war eine Falle angebracht, die auf -60° ab-

¹⁾ W. HUNSMANN, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 23.

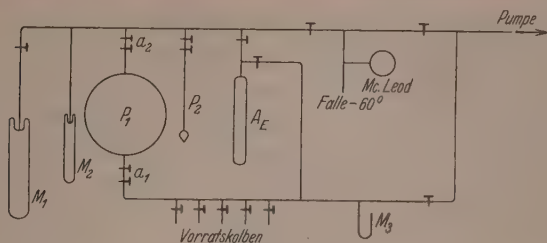
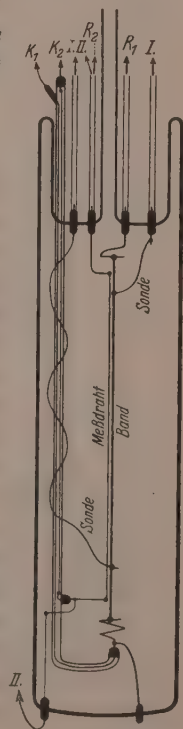


Abb. 3. Die Versuchsanordnung.

gekühlt wurde, um den Quecksilberdampf von der Apparatur fern zu halten. An das Pipettensystem P_1 schloß sich ein Rohr mit den Gasvorratskolben und dem Manometer M_3 an. Zur Erzeugung eines einwandfreien Hochvakuums wurde außer einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe eine Falle A_E benutzt, in der sich Aktivkohle befand. Diese Falle wurde mit flüssiger Luft gekühlt.

b) Das Meßgefäß.

Das Meßgefäß bestand aus einem Glasrohr mit einem Durchmesser von 5 cm (Abb. 4). In ihm befanden sich ein 2 mm breites, $1/100$ mm dickes Platinband und ein $1^{5/100}$ mm dicker Platindraht. Beide waren ungefähr 18 cm lang. Sie waren im Abstand von 1 mm möglichst straff gespannt. Am Band waren außer den beiden Stromzuführungen zwei Sonden angebracht, am Draht an jedem Ende eine weitere Zuleitung, die zur Messung der Spannungen mit dem Kompensationsapparat dienten. Zum besseren Temperaturkontakt zwischen Gefäßwand und Band bzw. Drahtende waren die unteren Lötstellen durch Platindrähte mit der Gefäßwand verbunden, die darin eingeschmolzen waren. Dies erwies sich notwendig, da sonst durch Aufheizung des Glasrohres, das die Zuleitungen erhielt, keine gleichen Ausgangswiderstände zu erreichen waren. Vor der eigentlichen Messung wurde das Gefäß zur Alterung des Platinbandes und Drahtes und zur Entfernung der letzten Spuren adsorbierbarer Gase im Hochvakuum 30 Stunden auf 150° erhitzt.

Abb. 4.
Das Meßgefäß.

c) Temperaturbäder.

Als Temperaturbäder wurden benutzt bei 0° Eis in Wasser, -80° feste Kohlensäure in Methanol, $+29^\circ$ siedendes Pentan und $+56^\circ$ siedendes Aceton. Die Siedebäder bestanden aus einem doppelwandigen Gefäß, in dessen Mantel soviel Siedeflüssigkeit gefüllt wurde, daß sie das innere Gefäß nicht berührte. Der Mantel war mit einem Rückflußkühler verbunden, der durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen war. Das innere Gefäß diente zur Aufnahme des Meßgefäßes und war zum besseren Temperaturkontakt mit Paraffinöl gefüllt.

d) Elektrische Meßanordnung (Abb. 5).

Es befanden sich in je einem Stromkreis der jeweils unbekannte Widerstand X , ein bekannter Widerstand R und ein Vorschaltwiderstand K . Die Enden des unbekannten Widerstandes X und des be-

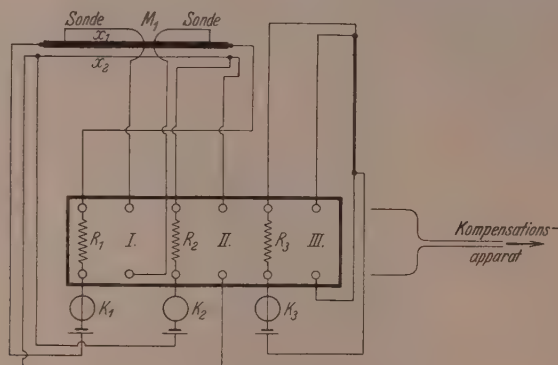


Abb. 5. Die elektrische Meßanordnung.

kannten Widerstandes R waren mit jeweils gegenüberliegenden Quecksilbernäpfen des Schalters S verbunden. Die an gegenüberliegenden Quecksilbernäpfen liegenden Spannungen wurden mit einem DRESSELHORSTschen Kompensationsapparat gemessen. Das Verhältnis der am Widerstand X und R liegenden Spannungen ist dann gleich dem Verhältnis der Widerstände X/R . Die Widerstände R waren annähernd so groß wie die Widerstände X . Die Widerstände R bestanden aus Manganin und befanden sich in einem Paraffinölbad. Während die am Band und Manometerwiderstand liegenden Spannungen so groß waren, daß die in der Meßanordnung vorhandenen

Thermospannungen kaum störten, mußte für die Messung des Widerstandes vom dünnen Draht eine sehr kleine Spannung benutzt werden, um eine Erwärmung des Drahtes zu verhindern. Die durch den dünnen Draht geschickte Stromstärke betrug etwa 10^{-4} A. Bei diesen Stromstärken wirken parasitäre Thermospannungen stark störend. Es erwies sich daher als erforderlich, die Zimmertemperatur mehrere Stunden vor und während der Messung auf etwa $1/2^\circ$ konstant zu halten, was mittels eines Gasofens mit automatischer Temperaturregulierung erreicht werden konnte.

e) Ausführung der Messungen.

Nachdem die Apparatur mit der Diffusionspumpe leergepumpt war, wurden die letzten Gasreste durch die mit flüssiger Luft gekühlte Aktivkohlefaller entfernt. Das Meßgefäß befand sich von vornherein in dem jeweiligen Temperaturbad. Die Widerstände vom geheizten Band und Meßdraht wurden 2 Stunden hindurch alle 15 Minuten bestimmt und die Messung erst begonnen, nachdem keine Widerstandsänderungen mehr festzustellen waren. Vor jeder Messung fand weiter eine Prüfung der Apparatur auf Dichtigkeit durch Schließen des Hahnes zur Aktivkohlefaller statt. Die Heizstromstärke des Platinbandes und Hitzdrahtmanometers wurden während aller Messungen konstant gehalten. Die Konstanz wurde mit dem Kompensationsapparat geprüft. Sie wurde so eingestellt, daß die Übertemperatur des Bandes anfangs (im Vakuum) ungefähr 30° betrug.

Bei nicht adsorbierbaren Gasen wurde die Pipette a_1 mit dem Gas unter Ablesung des Druckes am Manometer M_3 gefüllt und der Druck, wie bereits erwähnt, so eingestellt, daß im Meßgefäß für verschiedene Gase bei Zugabe einer Pipette die gleiche Temperaturabnahme eintrat. Mit der Pipette a_2 wurden dann nacheinander innerhalb einer Meßserie jeweils fünf Pipetten in das Meßgefäß gegeben, die insgesamt einen Druck von ungefähr 10^{-3} mm ergaben, wobei 5 Minuten nach Zugabe je einer Pipette die Widerstände von Band und Draht mit dem Kompensationsapparat gemessen wurden. Die Änderung des Widerstandes von Band und Draht wurden hier-nach als Funktion der Pipettenzahlen dargestellt (Abb. 6a). Durch Veränderung des Druckmaßstabes wurden die Abkühlungskurven zur Deckung gebracht (Abb. 6b).

Der hierfür notwendige Faktor F ergab durch Multiplikation mit dem am Manometer M_3 abgelesenen Druck das für gleiche Wärmeleitfähigkeit benötigte Druckverhältnis.

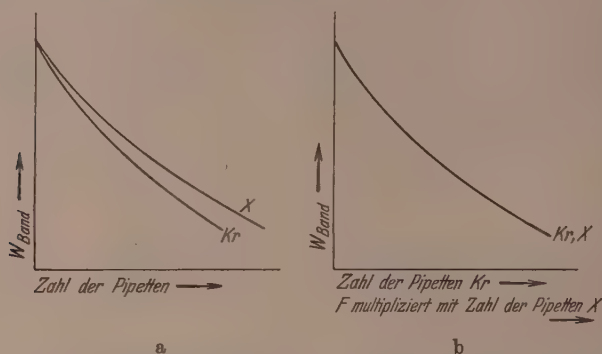


Abb. 6a. Abkühlungskurven des Platinbandes für zwei Gase.

Abb. 6b. Abkühlungskurven des Platinbandes für zwei Gase unter Benutzung von zwei Druckmaßstäben.

Zur Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten wurden die Widerstände des dünnen Drahtes als Funktion der Pipettenzahlen Krypton bzw. der Pipettenzahlen X multipliziert mit dem Faktor F

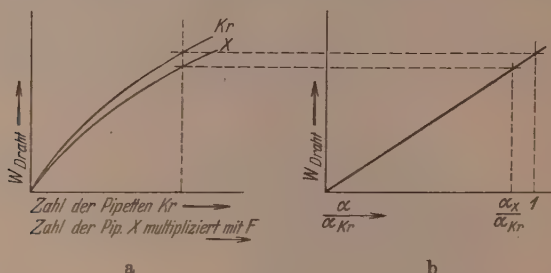


Abb. 7a. Erwärmungskurven dünnen Drahtes für zwei Gase bei Benutzung von Druckmaßstäben, die gleicher Wärmeleitfähigkeit entsprechen.

Abb. 7b. Das Verhältnis der Akkommodationskoeffizienten als Funktion der Drahttemperaturen bei gleicher Bandtemperatur.

aufgetragen (Abb. 7a). Der Widerstand des Drahtes im Hochvakuum wurde als Anfangswert benutzt. Trägt man jetzt die Widerstände des Drahtes bei einer bestimmten Bruttowärmeleitfähigkeit, d. h. bei ein und derselben Bandtemperatur als Funktion des Verhältnisses

α_X/α_{Kr} auf, so erhält man, wie bereits erwähnt, eine praktisch geradlinige Kurve, die durch den Nullpunkt geht (Ab. 7b). Aus ihr ist somit das gewünschte Verhältnis α_X/α_{Kr} direkt abzulesen.

Nach dieser Methode wurden zunächst die Akkommodationskoeffizienten von einigen Gasen bei 0° und -80° C bestimmt, deren Molwärmen bei entsprechenden Temperaturen bekannt waren (Tabelle 1).

Tabelle 1. Verhältnis der Akkommodationskoeffizienten einiger Gase zum Akkommodationskoeffizienten des Xenon an Platin. (I. direkt gemessen; II. mittels Gleichung (1) unter Verwendung eines bekannten Wertes für C_v bestimmt.)

Badtemperatur	0°		-80°	
Gas	I	II	I	II
Xenon	1	1	1	1
Krypton	0·945	0·935	0·99	0·985
Argon	0·92	0·91	0·97	0·97
Neon	0·71	0·72	0·77	0·765
Stickstoff	0·81	0·805	0·87	0·865
Kohlendioxyd	0·84	0·835	0·89	0·90
Wasserstoff	0·345	0·34	0·39	0·395

Aus der Tabelle 1 und der auf Abb. 8 wiedergegebenen Kurve ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung der ohne Benutzung der Molwärmen und der nach Gleichung (1) zu gewinnenden Akkommodationskoeffizienten. Eine Bestimmung des Verhältnisses der Akkommodationskoeffizienten unabhängig von der Bestimmung und Kenntnis der Molwärmen ist daher mittels der geschilderten Methode gut durchführbar. Die Methode ist, wie die Messungen am H_2 zeigen, auch imstande, zur Bestimmung von Molwärmen bei solchen Gasen zu dienen, deren Akkommodationskoeffizienten bedeutend kleiner als eins sind.

Das Verfahren mußte bei stark adsorbierbaren Gasen ein wenig modi-

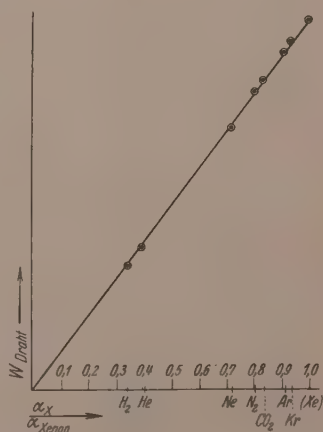


Abb. 8. Versuchsergebnisse für α bei einigen Gasen, deren Molwärmen bekannt sind.

fiziert werden. Die Einführung des Gases erfolgte hier mittels einer Gaspipette, die unmittelbar mit einer Ausfrierflasche verbunden war. In letztere wurde zunächst das zu messende Gas einkondensiert; danach wurde dort der Dampfdruck durch geeignete Kältebäder so eingestellt, daß bei Zugabe einer Pipette und nach erfolgter Adsorption an der Wand, was ungefähr 15 Minuten dauerte, sich im Meßgefäß ein Druck einstellte, der ungefähr der Wärmeleitung bei Zugabe einer Pipette Krypton entsprach. So wurden, ähnlich wie bei nicht adsorbierbaren Gasen, fünf bis acht Pipetten zugegeben, die insgesamt etwa die gleiche Abkühlung des Bandes bewirkten, wie die Zugabe von fünf Pipetten Krypton. 15 Minuten nach Zugabe jeder Pipette wurden dann die Widerstände vom Band, Draht und Hitzdrahtmanometer gemessen. Die Darstellung der Abkühlungskurven vom Band und der Erwärmungskurven des Drahtes erfolgte bei den adsorbierbaren Gasen als Funktion des am Hitzdrahtmanometer M_2 gemessenen Druckes. Die weitere Auswertung der Kurven erfolgte wie bei den nicht adsorbierbaren Gasen durch Variieren des Druckmaßstabes mit dem Faktor F , wodurch das für gleiche Wärmeleitfähigkeit notwendige Verhältnis der Drucke bekannt war. Die Auswertung der Akkommodationskoeffizienten geschah ebenfalls wie oben.

3. Versuchsergebnisse.

a) Wasserdampf.

Um zu prüfen, ob das Verfahren auch bei einem ungewöhnlich stark adsorbierbaren Gase befriedigend arbeitet, wurden zunächst einige Versuche mit Wasserdampf ausgeführt. Die mittels des S. 180

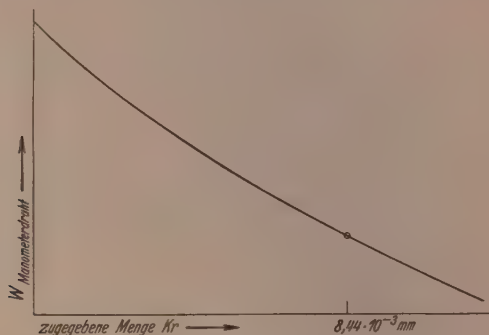


Abb. 9. Eichkurve des Hitzdrahtmanometers.

beschriebenen Verfahrens gewonnene Eichkurve des Hitzdrahtmanometers zeigt Abb. 9.

Abb. 10 gibt die Abkühlungskurven des Bandes für Krypton und für Wasserdampf wieder. Für den Umrechnungsfaktor F ergibt sich hiernach der Wert 0.265.

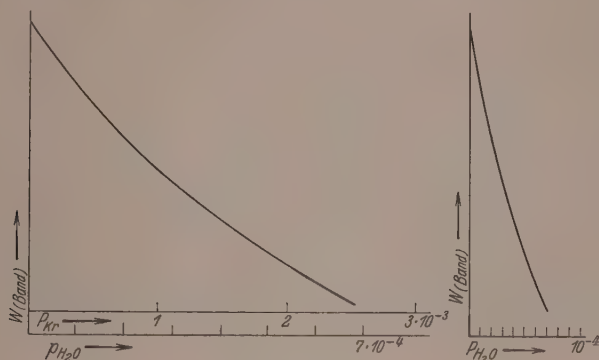


Abb. 10. Abkühlungskurven des Bandes für Krypton und Wasserdampf.

Abb. 11 enthält die beiden Widerstandskurven des Meßdrahtes für Krypton und Wasserdampf für gleiche Wärmeleitung bei 273° Badtemperatur. Der Maßstab für Wasserdampf ist daher mit dem Faktor F multipliziert. Aus Abb. 11 ergibt sich dann der Akkommodationskoeffizient wie oben beschrieben; man gelangt in diesem Falle

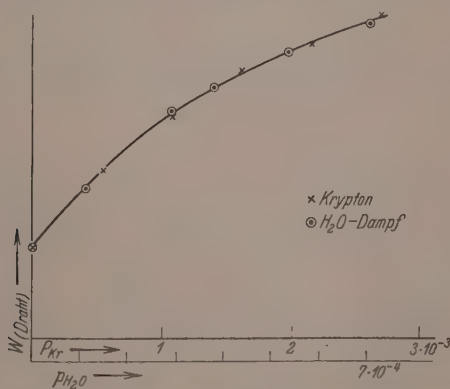


Abb. 11. Erwärmungskurven des dünnen Drahtes für gleiche Bandtemperaturen bei Krypton und Wasserdampf.

zufällig für das Meßgas zu dem gleichen α -Wert wie für das Eichgas, während sich bei einer etwas höheren Temperatur ein kleinerer Wert für $\alpha_{H_2O}/\alpha_{Kr}$ ergibt.

Tabelle 2. Versuchsergebnisse für Wasserdampf.

Bad- temperatur Grad	Mittel- temperatur Grad	$\frac{P_{H_2O}}{P_{Kr}} = F$	$\frac{\alpha_{H_2O}}{\alpha_{Kr}}$	C_v gem.	C_v ber.	Fehler %
273	287	0.265	1.00	5.96	6.00	0.7
327	339	0.265	0.98	6.08	6.07	0.2

Die Berechnung der Molwärme kann nun unmittelbar mittels Gleichung (1) erfolgen (unter Verwendung des Abb. 10a zu entnehmenden Druckverhältnisses); man gelangt auf diese Weise für C_v zu den Angaben der Tabelle 2, die eine durchaus zufriedenstellende Übereinstimmung mit den aus den Normalschwingungen berechneten Werten zeigen.

b) Hydrazin.

Bei den Versuchen zur Ermittlung der Molwärme des Hydrazins trat eine neue unerwartete Schwierigkeit auf. Vorversuche ergaben nämlich, daß das Hydrazin auch im gasförmigen Zustande sehr stark, sogar bis zu recht kleinen Drucken herab, zu Doppelmolekülen assoziiert ist¹). Trotzdem die Assoziation bei sehr kleinen Drucken nur geringfügig war, ergab sich doch die Notwendigkeit, eine Bestimmung des Assoziationsgleichgewichtes durchzuführen, um die Druckmessung mittels des McLEODSchen Manometers entsprechend korrigieren zu können. Da wir abnehmen, daß Angaben über dieses Assoziationsgleichgewicht auch an sich von Interesse sind²), teilen wir im folgenden das von uns benutzte Meßverfahren und die erhaltenen Ergebnisse mit.

In dem kleinen Meßgefäß des bereits erwähnten heizbaren McLEODSchen Manometers wurden zwei Marken angebracht, die zwei etwa im Verhältnis 3:1 stehende Volumina abgrenzten. Das genaue Verhältnis wurde durch Kompression von Krypton bis zu diesen beiden Marken mit dem Gasgesetz ermittelt. Im MacLEODSchen Manometer wurde der Hydrazindruck so eingestellt, daß er nach Kompression auf V_1 ungefähr 10 mm betrug. Es wurden mehrere Druckablesungen gemacht, bei denen die Einstellung des Gleichgewichtes durch das Konstantwerden

¹) Mittels einer STOCKSchen Gaswaage ergab sich bei 10 mm und 303° $M = 55$, mittels der DUMASSchen Methode bei 340 mm und 378.8° $M = 64.8$. ²) Vgl. hierzu W. FRESenius und J. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 12.

des Druckes zum Ausdruck kam. Danach wurde zum Volumen V_2 weiter komprimiert, wo ebenfalls die sich einstellenden Drucke gemessen wurden. Die Druckmessungen wurden mehrere Male wiederholt, wobei die größten Schwankungen 1% betragen. Die Verhältnisse p_1/p_2 und V_1/V_2 waren somit experimentell bestimmt.

Mit Hilfe der Gleichungen

$$K_p = \frac{4 \epsilon_1^2 p_1}{1 - \epsilon_1^2} = \frac{4 \epsilon_2^2 p_2}{1 - \epsilon_2^2}, \quad (\text{I})$$

$$\frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{1 + \epsilon_1}{1 + \epsilon_2}, \quad (\text{II})$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\epsilon_2^2}{\epsilon_1^2} \frac{(1 - \epsilon_1^2)}{(1 - \epsilon_2^2)} \quad (\text{III})$$

ließen sich nun die Dissoziationsgrade ϵ der Doppelmolekeln sowie K_p ermitteln¹⁾. Durch Ausführung der gleichen Messungen bei einer zweiten Temperatur ist es dann ohne weiteres möglich, die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes entsprechend:

$$\log K_p = - \frac{W_p}{4573 T} + B$$

festzulegen. Die erhaltenen Ergebnisse gibt Tabelle 3 wieder; dieselben lassen sich durch $\log K_p = -3060/T + 8.68$ (Druck in mm) zusammenfassend darstellen; für W_p folgt somit der Wert 14000 cal.

Tabelle 3. Versuchsergebnisse der Bestimmung des Assoziationsgleichgewichtes vom Hydrazin $2N_2H_4 \rightleftharpoons N_4H_8$.

V_1/V_2	T	p_1	p_2	p_1/p_2	n_1/n_2	ε_1	ε_2	K_p
0.2837	323°	31.08	9.08	3.422	0.972	0.036	0.067	0.164
		30.95	9.02	3.431				
		31.00	9.03	3.437				
		31.02	9.03	3.435				
		31.01*	9.04*	3.431*				
	346°	34.62	10.37	3.338	2. Messung	0.071	0.129	0.698
		34.80	10.40	3.345				
		35.08	10.43	3.363				
		33.72	10.02	3.364				
		33.24	9.94	3.343				
		—	—	3.350*				

* Mittelwerte.

Die Bestimmung der Akkommodationskoeffizienten erfolgte unabhängig vom Druck. Es wurden lediglich die zu gleicher Wärme-

¹⁾ Die Gleichung (III) wurde graphisch ausgewertet. Bei kleinen Dissoziationsgraden ließ sich die Näherungslösung

$$\frac{1}{\epsilon_1} = \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} \sqrt{\frac{p_1}{p_2}} - 1$$

$$1 - \frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}$$

verwenden.

leitung gehörigen Drahttemperaturen zusammengestellt. Gleiche Wärmeleitfähigkeit bedeutet gleiche Bandtemperatur. Es wurden

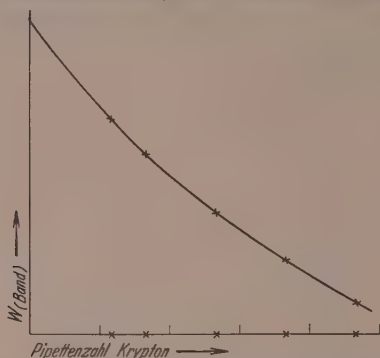


Abb. 12. Abkühlungskurve des Bandes für Krypton.

daher aus Abb. 12, die die Bandtemperaturen als Funktionen der Pipettenzahlen Krypton enthält, die zu jedem Meßpunkt des Hydrazins gehörigen Abszissenwerte entnommen und in Abb. 13 eingetragen.

Zu diesen Punkten wurden dann die dazugehörigen Drahtwiderstände eingezeichnet. Aus den beiden sich ergebenden Kurven erhält man dann (vgl. Abb. 13, rechte Teilfigur) direkt den Akkommodationskoeffizienten,

wie bei dem schon oben beschriebenen Verfahren.

Zur Druckmessung war das Hitzdrahtmanometer 2 nicht geeignet, da bei einer Variation des Druckes eine Änderung des Dissoziationsgrades eintritt und die Druckwiderstandskurve bei einem dis-

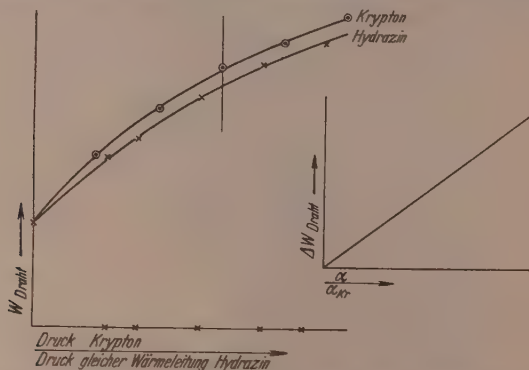


Abb. 13. Erwärmungskurven des dünnen Drahtes für gleiche Bandtemperaturen bei Krypton und Hydrazin.

soziierenden Gase nicht mit der bei einem anderen Gase übereinstimmen wird. Es wurde daher der Druck direkt mit dem McLEODschen Manometer ermittelt und der zu der entsprechenden Wärmeleitfähigkeit gehörende Druck des Kryptons durch Extrapolation gewonnen. Das

Verhältnis dieser beiden Drucke ist dann das für die Berechnung nach Gleichung (1) benötigte, doch ist hierbei zu berücksichtigen, daß während der Kompression im McLeod eine Änderung des Dissoziationsgrades eintritt, was unter Verwendung von Gleichung (II) ohne weiteres möglich ist.

Tabelle 4. Versuchsergebnisse bei der Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten und der Molwärme des Hydrazins.

T_{Bad} Grad K	Mittel- temperatur	p_{Hydrazin} (mm)	K_p	ε Diss.-Grad d. Doppel- molekeln	α/α'	$\frac{p_{\text{Krypton}}}{p_{\text{Hydrazin}}}$	C_v
195	212	$6 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$4.3 \cdot 10^{-5}$	0.8	4.82	20.2
273.2	287	$6 \cdot 10^{-4}$	0.003	0.75	0.9	4.08	11.2
302.4	315	$6 \cdot 10^{-4}$	0.039	0.98	0.96	4.08	9.6
330.4	341	$6 \cdot 10^{-4}$	0.275	0.996	0.98	4.54	10.4

In Tabelle 4 sind die für Hydrazin im Temperaturgebiet des Bades von 195° bis 300.4° K erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt. Nach den im Meßgefäß sich einstellenden Dissoziationsgraden wären von vornherein bei Temperaturen unterhalb 300° abnorm hohe Molwärmen zu erwarten, wie man ihnen bei dissoziierenden Gasgemischen zu begegnen pflegt. Aus den erhaltenen Ergebnissen scheint jedoch hervorzugehen, daß am Hitzdraht keine Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes erfolgt, da die tatsächlich gemessenen Molwärmen durchaus von der normalen Größe sind. Daß sich das Dissoziationsgleichgewicht auch im Gasraum nur langsam einzustellen scheint, ergibt sich aus den Messungen mit dem geheizten McLEODschen Manometer, wo beim Hydrazin erst nach ungefähr 5 Minuten eine konstante Druckeinstellung beobachtet wurde, während beim Krypton und Wasserdampf sich sofort der Enddruck einstellte. Die Verweilzeiten der (N_2H_4) - bzw. $(N_2H_4)_2$ -Molekeln am Band bzw. am Draht scheinen also für die Gleichgewichtseinstellung zu klein zu sein. Die für die Molwärme erhaltenen Ergebnisse sind somit im wesentlichen als Molwärmen eines Gemisches von N_2H_4 und N_4H_8 aufzufassen und nicht die als eines dissoziierenden Gases. Auffallend ist auch der Temperaturverlauf des Akkommodationskoeffizienten, welcher zeigt, daß der Akkommodationskoeffizient für das Doppelmolekül bedeutend kleiner ist als für das einfache. Für die beiden höchsten Temperaturen, bei denen der Assoziationsgrad nur noch sehr gering ist, ergibt sich eine gute

Übereinstimmung mit den von FRESenius und KARWEIL¹⁾ aus den Normalschwingungen berechneten Werten der Molwärmen (9'65 cal bei 315° und 10'38 cal bei 341°). Dieser Befund ist insofern bemerkenswert, als die benutzten Frequenzen der Normalschwingungen auf spektroskopischen Messungen beruhen, die nicht an einfachen N_2H_4 -Molekeln, sondern an Doppelmolekeln ausgeführt wurden; man wird also schließen dürfen, daß die Normalschwingungen der N_2H_4 -Molekeln bei ihrem Zusammentritt zu Doppelmolekeln sich nicht sehr erheblich ändern können, bzw. daß eine gewisse Kompensation dadurch eintritt, daß ein Teil der Frequenzen sich beim Übergang der Molekeln vom ungebundenen in den gebundenen Zustand vergrößert, ein Teil aber verkleinert. Zu dem gleichen (zunächst vielleicht etwas überraschenden) Ergebnis gelangten übrigens auch BONNER und HOFSTADTER²⁾ sowie HERMANN und HOFSTADTER³⁾ gelegentlich ihrer Untersuchungen über das ultrarote Absorptionsspektrum des Ameisensäure- und des Essigsäuredampfes⁴⁾.

¹⁾ W. FRESenius und J. KARWEIL, loc. cit. ²⁾ L. G. BONNER und R. HOFSTADTER, J. chem. Physics 6 (1938) 531. ³⁾ R. C. HERMANN und R. HOFSTADTER, J. chem. Physics 6 (1938) 534. ⁴⁾ Vgl. hierzu auch die Untersuchung von J. GOUBEAU über das RAMAN-Spektrum des Hydrazins, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 237.

Die Kristallitorientierung in Fasercellulosen¹⁾.

Von

E. Plötze und H. Person.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 13. 11. 39.)

Röntgenographische Untersuchungen an polymerhomologen Reihen von abgebauter nativer Fasercellulose ergaben, daß die Texturgüte, d. h. die Halbwertsbreite einer längs eines DEBYE-Ringes aufgenommenen Schwärzungskurve, für jeweils eine Reihe eine Konstante ist; und zwar wurde für abgebaute Ramiefasern der Wert $\bar{a}/2 = 15^\circ$ und für abgebaute Baumwollfasern der Wert $\bar{a}/2 = 32^\circ$ ermittelt. Dieser experimentelle Befund ermöglicht die Feststellung und quantitative Abschätzung einzelner Faktoren, die die Festigkeitseigenschaften von Faser-cellulosen bedingen.

Eine Anzahl experimenteller Untersuchungen des Chemischen Instituts der Universität Freiburg haben ergeben, daß nicht eine Art von Cellulose existiert, sondern eine polymerhomologe Reihe²⁾. Glieder dieser Reihe haben das gleiche Bauprinzip und unterscheiden sich in ihrem „Durchschnittspolymerisationsgrad“ (DP). Die physikalischen Eigenschaften sind eine Funktion dieses DP, und dadurch sind die Unterschiede der einzelnen Cellulosearten bedingt. Die Tabelle 1 gibt einige Beispiele von Fasercellulosen mit ihren DP- und

Tabelle 1. Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) und Durchschnittsfestigkeitswerte (trocken) von Fasercellulosen.

Faser	DP	Reiß- festigkeit g/den.	Bruch- dehnung %	Knick- bruch- festigkeit
Ramie	3000	7·56	5·8	3500
Baumwolle	3000	2·87	12·7	9800
Zellstoff	1200—700	—	—	—
Zellwolle (Viscoseverfahren)	500—350	2·20	20·7	350
Zellwolle (Kupferverfahren)	500—250	1·98	17·6	300

¹⁾ 236. Mitteilung über „Makromolekulare Verbindungen“ und zugleich 58. Mitteilung über „Cellulose“. ²⁾ H. STAUDINGER, K. FREY, R. SIGNER, W. STARCK und G. WIDMER, Ber. dtsh. chem. Ges. **63** (1930) 2308. H. STAUDINGER und H. FREUDENBERGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **63** (1930) 2331. H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. dtsh. chem. Ges. **63** (1930) 3132. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: J. Springer 1932.

Festigkeitswerten¹⁾. Wie aus diesen Angaben zu ersehen ist, verlaufen die spezifischen Festigkeitswerte nicht proportional dem DP, denn die technischen Fasern müßten eine viel geringere Festigkeit aufweisen, als sie bereits besitzen.

Die physikalischen Fasereigenschaften werden durch eine Anzahl von Faktoren bestimmt, und zwar durch folgende: erstens durch den spezifisch chemischen Bau des Makromoleküls, zweitens durch seine Länge oder seinen DP²⁾, drittens, da diese Substanzen nicht einheitlich, sondern aus einem Gemisch Polymerhomologer bestehen³⁾, durch die jeweilige Massenverteilungsfunktion⁴⁾ und viertens durch die Lagerung der Fadenmoleküle zur Faserachse, d. h. sowohl durch die Kristallitgröße als auch Kristallitorientierung. Um quantitative Angaben über die Beeinflussung der Festigkeitswerte durch die genannten Faktoren aufstellen zu können, ist es selbstverständlich erforderlich, daß nicht wahllos irgendwelche Faserzellulosen, native und technische, miteinander verglichen werden, sondern nur „Reihen“, bei denen systematisch möglichst ein oder höchstens zwei Parameter variieren. Besondere Bedeutung erhalten die Untersuchungen polymerhomologer Reihen, denn bei diesen bleiben innerhalb der Reihe unverändert der spezifisch chemische Bau des Makromoleküls und, wie festgestellt wurde, die Polymolekularität⁵⁾. Weiterhin wurde bisher angenommen, daß auch die Kristallitorientierung beim Abbau unverändert bleibt, da derartige polymerhomologe Faserzellulosen dargestellt werden durch oxydativen oder hydrolytischen Abbau — in festem Zustand — von hochmolekularer nativer Faserzellulose. Es treten somit in einer polymerhomologen Reihe als variable Größen nur noch auf der DP und die Kristallitgröße. Damit ist die Möglichkeit gegeben, daß nahezu eindeutige Beziehungen zwischen Polymerisationsgrad und Festigkeitseigenschaften aufgestellt werden können. Eine experimentelle Bestätigung der plausiblen Annahme, daß in einer durch Abbau hergestellten polymerhomologen Reihe die Orientierung der Kristallite unverändert bleibt, fehlte bislang und ist unter anderem als Aufgabe der vorliegenden Untersuchung gestellt.

¹⁾ H. STAUDINGER und M. SORKIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1565.

²⁾ H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63** (1930) 3132.

³⁾ H. W. KOHLSCHÜTTER, Liebigs Ann. Chem. **482** (1930) 75. H. STAUDINGER, Papier-Fabrikant **36** (1938) 373.

⁴⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 27. ⁵⁾ G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. **44** (1938) 102.

Die Kristallitorientierung ist röntgenographisch ermittelt worden, und zwar an zwei polymerhomologen Reihen von Ramie und Baumwolle. Die gereinigte hochmolekulare Ramiefaser ist oxydativ mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung¹⁾, die Baumwollfaser teils



Abb. 1a. Ramiefaser DP 3000.



Abb. 1b. Ramiefaser DP 200.



Abb. 2a. Baumwollfaser DP 3000. Abb. 2b. Baumwollfaser DP 290.

in saurer Bichromatlösung²⁾ und teils in Bisulfatlösung abgebaut worden³⁾. Die DP-Werte der einzelnen Abbaupräparate sind in SCHWEIZERS Reagens gemessen. Die Texturuntersuchungen wurden durchgeführt mit einem offenen Seemannrohr, betrieben mit ge-

¹⁾ H. STAUDINGER und A. W. SOHN, Naturwiss. **27** (1939) 548.

²⁾ H. STAUDINGER und A. W. SOHN, Ber. dtsh. chem. Ges. **72** (1939) 1709.

³⁾ H. STAUDINGER und M. SORKIN, Ber. dtsh. chem. Ges. **70** (1937) 1565.

glätteter Gleichspannung, und es wurde belichtet mit gefilterter (Ni: 0.01 mm) Kupfer- K_{α} -Strahlung. Die Diagramme sind — da zunächst nur der Orientierungseffekt untersucht werden sollte —

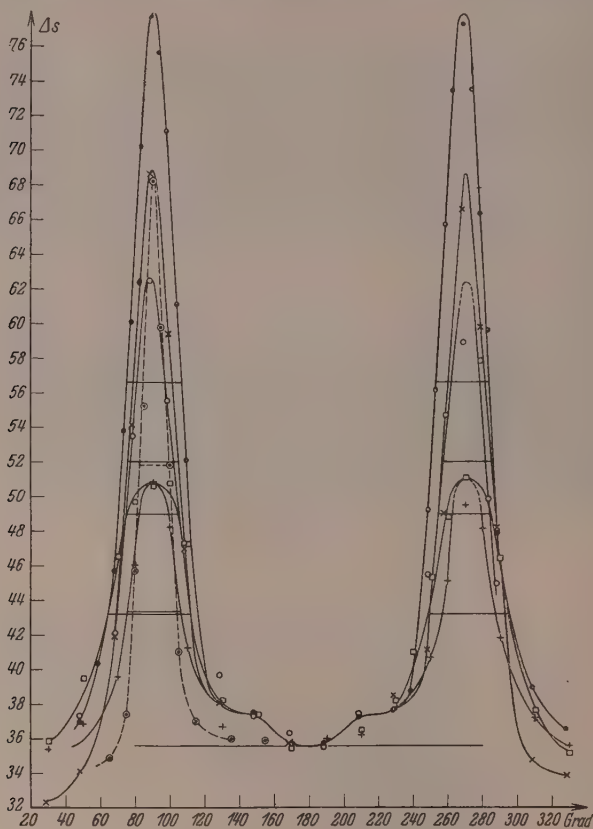


Abb. 3. Halbwertsbreiten von polymer-homologen Ramiefasern.

○ DP > 3000. × DP = 3000. ● DP = 1700.

◐ DP = 1700. □ DP = 600. + DP = 230.

mit einer einfachen Seemannschen „DEBYE-SCHERRER-Kamera“ (Durchmesser 57 mm) aufgenommen worden. Die Durchstrahlung erfolgte mit eng ausgeblendetem Strahlenbündel senkrecht zur Faserachse, und es waren bei den konstant eingehaltenen Betriebsdaten (40 kV Gleichspannung, 25 mA Emission) eine Belichtungszeit von

45 Minuten erforderlich. In den Abb. 1 und 2 sind einige der erhaltenen Röntgendiagramme wiedergegeben. Diese lassen erkennen, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe, selbst bei einer so weitgehenden Änderung des DP-Wertes um mehr als eine Größenordnung (3000 bis 200) die Diagramme identisch sind. Um über den Orientierungsgrad der Kristallite in einer Faser quantitative Aussagen angeben zu können, sind die Schwärzungen der stets besonders starken Äquatorinterferenzen längs ihrer DEBYE-Ringe, d. h. zentrisch zum Durchstoßpunkt durchphotometriert worden¹⁾. Die Ergebnisse sind in der Abb. 3 für Ramie und in der Abb. 4 für Baumwolle dargestellt. Mit einem Fehler von etwa 5% lassen sich die Halbwertsbreiten aus diesen Kurven angeben. Die Schwärzungen um die Werte 0° oder 360° zeigen gegen die bei 180° Unterschiede auf. Diese sind verursacht entweder durch Filmrand oder Filmabdeckung, und es ist deshalb der Schwärzungswert bei 180° , der bei diesen orientierten Fasern mit dem Filmgrund identisch ist, als Schwärzungsgrund angenommen. Aus den

Photometerkurven ergibt sich für Ramiefasern eine mittlere Halbwertsbreite von $\alpha/2 = 15^\circ$. Ein besonders auffallender Wert $\alpha/2 = 8.5^\circ$, d. h. besonders weitgehende Parallelorientierung der Kristallite zur Faserachse, zeigt eine mechanisch sehr sorgfältig präparierte Ramiefaser²⁾. Die ersichtliche Streuung der Halbwertsbreiten dürfte durch mechanische Störungen beim technischen Aufschluß der Fasern bedingt sein. Die Baumwollreihe zeigt eine bedeutend größere Halbwertsbreite $\alpha/2 = 32^\circ$ mit einer auffallend geringeren Streuung, d. h. geringeren mechanischen Störungsempfindlichkeit dieser Fasern. In der Tabelle 2 und Abb. 5 sind zu-

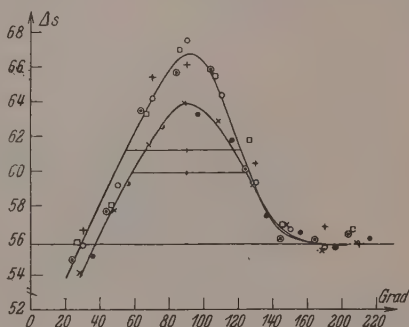


Abb. 4. Halbwertsbreiten von polymerhomologen Baumwollfasern.

□ DP=2550. ● DP=1000. ○ DP=800.
· DP=600. + DP=290. × DP=165.

¹⁾ O. KRATKY, Kolloid-Z. **64** (1933) 213. R. HOSEMAN, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 356. W. SCHIEBER, Angew. Chem. **52** (1939) 561. ²⁾ Für die freundliche Überlassung dieser Faser danken wir Frau Dr. M. STAUDINGER.

Tabelle 2. Textur und Reißfestigkeit von polymerhomologen Faser-cellulosen¹⁾.

Faser	DP	Reißfestigkeit g/den.	Halbwertsbreite $\alpha/2$ Grad
I. Ramie: 1. unbehandelt, frisch	> 3000	—	8'5
2. } oxydativ abgebaut in:	3000	6'67	14'2
3. } Wasserstoffperoxyd	1700	6'83	16'0
4. }	1700	6'83	15'4
5. }	600	4'76	22'6
6. }	230	0'71	15'4
$\bar{\alpha}/2 = 15^\circ$			
II. Baumwolle: 1. } Bichromatlösung	3000	2'97	$32'3 \pm 1$
2. } Bisulfatlösung	2550	2'31	
3. } abgebaut in: "	800	1'78	
4. } "	600	1'50	
5. } Bichromatlösung	550	1'08	
6. } Bisulfatlösung	290	0'46	

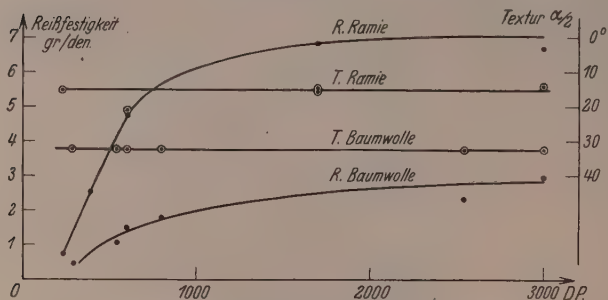


Abb. 5. Reißfestigkeit und Textur polymer-homologer Ramie- und Baumwollfasern.

sammenfassend die Texturgüte, d. h. Halbwertsbreiten und, als Beispiel einer Festigkeitsgröße, die mit einem Schopper ermittelten Reißfestigkeiten (trocken), beide in Abhängigkeit vom DP, dargestellt. Aus dieser Darstellung ist einmal zu entnehmen, daß die Texturgüte in einer durch Abbau dargestellten polymerhomologen Reihe unverändert bleibt. Somit wird die früher angeführte Annahme experimentell bestätigt. Durch eine Anzahl von Untersuchungen²⁾

¹⁾ H. STAUDINGER und J. JURISCH, *Melliand Textilber.* **20** (1939) 693.

²⁾ H. STAUDINGER und M. SORKIN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **70** (1937) 1565.
H. STAUDINGER, M. SORKIN und E. FRANZ, *Melliand Textilber.* **18** (1937) 681. H. STAUDINGER, M. SORKIN und E. FRANZ, *Melliand Textilber.* **18** (1937) 681.

wurde folgender charakteristische Verlauf für Zerreißfestigkeit, Knickbruchfestigkeit und Dehnung innerhalb einer polymerhomologen Reihe festgestellt: Polymerhomologe mit DP von 3000 bis 800 zeigen annähernd konstante Festigkeitswerte, solche von 800 bis 200 fallen steil zu geringeren ab, und unterhalb eines DP von 200 liegen keine definierten Fasereigenschaften mehr vor. Da nun die Texturgüte auch bei DP-Werten erhalten bleibt, bei denen der charakteristische Abfall der Festigkeitswerte eintritt, so kann also dieser nur bedingt sein durch die Variation der Kristallitgröße und durch das Anwachsen der Lückenzahl zwischen den Fadenmolekülen in der Faserichtung. Schließlich ergibt die Zusammenstellung der Ramie- und Baumwollwerte, wie ausschlaggebend speziell für die Reißfestigkeiten von Fasern gleichen Bauprinzips der Orientierungsgrad der Kristallite ist.

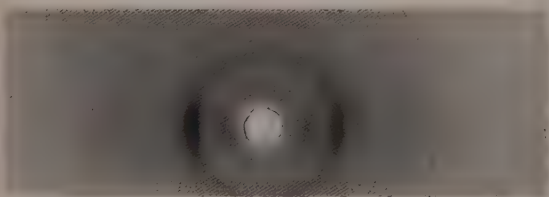


Abb. 6. Technische Cellulosefaser DB 340.

Wie bereits erwähnt wurde, zeigen technische Fasercellulosen (DP: 200 bis 300) zum Unterschied gegen die auf gleichen DP-Wert abgebauten nativen Fasern höhere Festigkeitsdaten. Auf Grund des Herstellungsverfahrens wird man annehmen müssen, daß die Kristallitorientierung in diesen nach dem einfachen Spinnverfahren hergestellten technischen Fasern eine geringe ist. In Abb. 6 und 7 sind als Beispiel Diagramm und Photometerkurve derartiger technischer Fasern wiedergegeben. Diese lassen erkennen, daß über den zu Sichern ausgezogenen Äquatorinterferenzen gleichmäßig geschwärmte DEBYE-Ringe liegen. Dies bedeutet, daß ein Teil der Kristallite, und zwar die — auf Grund des Düsen-spinnverfahrens — den Faser-mantel bildenden, nahezu parallel zur Faserachse orientiert sind, während die den Kern bildenden ungeordnet bleiben. Diese Modellvorstellung konnte durch spezifische Gewichtsbestimmungen an Fasern

DINGER, Papier-Fabrikant **36** (1938) 373. H. STAUDINGER und J. JURISCH, V. Z. f. Zellwolle **44** (1939) 375. H. STAUDINGER und F. REINICKE, Kunstseide u. Zellwolle **21** (1939) 280.

von H. STAUDINGER und J. JURISCH¹⁾ bestätigt und weiterhin durch die angeführten Röntgendiagramme anschaulich demonstriert werden. Die erhöhte Festigkeit der technischen Fasern ist nun dadurch bedingt, daß trotz gleichen DP-Wertes und trotz gleicher Zusammensetzung aus polymerhomologen Fadenmolekülen die Anordnung der „Lockerstellen“ in beiden Fasern eine verschiedene ist. Bei einer abgebauten nativen Faser werden die Lockerstellen, d. h. die Zwischenräume zwischen den Kristalliten, auf jeweils nahezu gleicher Faserhöhe liegen, während sie bei der technischen Faser unregelmäßig in der

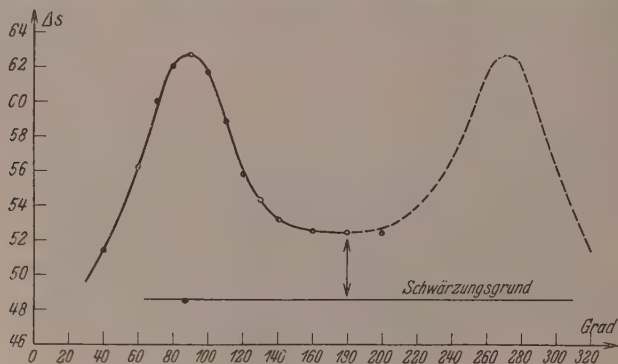


Fig. 7. Halbwertsbreite einer technischen Cellulosefaser: (DP = 340).

Höhe der Faser verteilt sind. Diese gegenseitige „Translation der Kristallite“ in Richtung der Faserachse und ihre „Verfilzung“ im Faserkern ist als Ursache der erhöhten Zerreißfestigkeit dieser Fasern gegenüber abgebauten nativen Fasern gleichen Durchschnittspolymerisationsgrades anzunehmen.

Herrn Prof. Dr. H. STAUDINGER sind wir für die Anregung und fördernde Unterstützung dieser Untersuchungen zu außerordentlichem Dank verpflichtet. Für die Herstellung der verschiedenen Faserprparate danken wir den Herren Dr. J. JURISCH, Dr. A. W. SOHN und Dr. F. FINK und Herrn Prof. Dr. E. STEINKE für die Überlassung von Institutsmitteln. Außerdem dürfen wir der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft für die Unterstützung der Untersuchungen unsern besten Dank aussprechen.

¹⁾ H. STAUDINGER und J. JURISCH, *Melliand Textilber.* **20** (1939) 693.

Über die stöchiometrische Assoziation von Dipolmolekülen in Lösungen.

Von

Heinz Dunken.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie an der Universität Halle-Wittenberg.)

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 11. 39.)

Es wird an einigen Beispielen nachgewiesen, daß die aus osmotischen Messungen bestimmte Assoziation von Dipolmolekülen in dipollosen Lösungsmitteln dem Massenwirkungsgesetz gehorcht.

I. Fragestellung.

Die Assoziation von Molekülen mit einem Dipolmoment ist eine oft und mit den verschiedensten Methoden festgestellte und untersuchte Tatsache. Seit Molekulargewichtsbestimmungen an gelösten Stoffen ausgeführt werden, mißt man für gewisse Substanzen zu hohe Molekulargewichte. Diese zu hohen Molekulargewichte sind schon von BECKMANN¹⁾, v. AUWERS²⁾ und W. BILTZ³⁾ auf Assoziation, d. h. Zusammenlagerung von Molekülen, zurückgeführt und mit dem chemischen Charakter und der Konstitution der Stoffe in Zusammenhang gebracht worden. Seit der Entwicklung der DEBYESchen Dipoltheorie kann sowohl die Fähigkeit der Moleküle zur Assoziation, als auch weitgehend der chemische Charakter durch die Kräfte zwischen den Dipolen der Moleküle erklärt werden. Die neuere Entwicklung endlich hat zu Erkenntnissen geführt, die es als unzweckmäßig erscheinen lassen, etwa noch zwischen Assoziationsfähigkeit und chemischem Charakter als besonderen Eigenschaften zu unterscheiden und eines als Ursache des anderen hinzustellen. Vielmehr wird man immer versuchen, alle Eigenschaften eines Stoffes aus den Kräften und der Gestalt seiner Moleküle abzuleiten. Dieser Versuch ist von K. L. WOLF und seinen Mitarbeitern⁴⁾ an Flüssigkeiten und Gemischen von Flüssigkeiten mit Erfolg durchgeführt worden.

¹⁾ BECKMANN, Z. physik. Chem. **2** (1888) 729. ²⁾ v. AUWERS, Z. physik. Chem. **12** (1893) 689. ³⁾ W. BILTZ, Z. physik. Chem. **27** (1898) 529; **29** (1899) 249.

⁴⁾ Letzte Veröffentlichung: K. L. WOLF und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 359. Dort siehe weitere Literatur.

Hinsichtlich der Assoziation ergab sich folgende Erkenntnis: Flüssigkeiten (und feste Körper), in einer Flüssigkeit gelöst, liefern Ionen und Dipole, je nach dem Lösungsmittel und den Kräften zwischen den Ladungen im Molekül, aber vorwiegend Ionen oder Dipole. Darnach kann man die Stoffe nach ihrem jeweiligen Verhalten als Ionenbildner oder Elektrolyte und als Dipolbildner bezeichnen. Die Ionenbildung äußert sich vorwiegend in der Leitfähigkeit einer Lösung, die Dipolbildung in der Größe und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, beide Erscheinungen aber in dem durch osmotische Messungen bestimmten mittleren Molekulargewicht. Den schwachen und den starken Elektrolyten entsprechen die schwachen und starken Dipolbildner. Die Lösungen der schwachen Elektrolyte enthalten „freie“ Ionen und undissoziierte Moleküle, deren Konzentrationsverhältnisse durch das Massenwirkungsgesetz in Gestalt des OSTWALDSchen Verdünnungsgesetzes beschrieben werden. Ihnen entsprechen die schwachen Dipolbildner (z. B. Carbonsäuren und Alkohole), deren Lösungen freie Dipolmoleküle und unzerfallene Molekülkomplexe (Übermoleküle) enthalten. Diese unzerfallenen Komplexe (Übermoleküle) erscheinen von der Seite der freien Moleküle aus natürlich als Assoziationskomplexe, und zwar als Mehrfachmoleküle (Einer-, Zweier-, Dreier- usw. -moleküle). Die starken Elektrolyte sind in ihren Lösungen vollständig in Ionen zerfallen. Für ihre konzentrationsabhängigen Eigenschaften gilt die DEBYE-HÜCKELSche Theorie der starken Elektrolyte. Starke Dipolbildner sind in gleicher Weise in freie Dipolmoleküle zerfallen. Die Konzentrationsabhängigkeit z. B. ihrer Orientierungspolarisation, wird von der DEBYEschen Theorie der Rotationsbehinderung beschrieben. Die Assoziation (Übermolekülbildung) der schwachen Dipolbildner in der Theorie von K. L. WOLF sollte entsprechend der Dissoziation der schwachen Ionenbildner dem Massenwirkungsgesetz folgen. Diese Frage ist der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

II. Assoziation und Massenwirkungsgesetz.

a) Bisherige Ergebnisse.

BRIEGLEB¹⁾ glaubt, bei verdünnten Lösungen von „Fettsäuren, Nitrilen, Alkoholen usw.“ die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes voraussetzen zu dürfen. An anderer Stelle²⁾ schließt der gleiche Ver-

¹⁾ G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. Stuttgart 1937. S. 144. ²⁾ G. BRIEGLEB, Z. physik. Chem. (B) **10** (1930) 205.

fasser aus den Messungen von TRAUTZ und MOSCHEL¹⁾, daß in Lösungen von Fettsäuren in Benzol bei unendlicher Verdünnung der bimolekulare Zustand approximiert wird, was aber bei Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes (MWG) nicht der Fall sein kann. WOLF, HEROLD und FUCHS²⁾ berechnen die Konzentrationsabhängigkeit der Molpolarisation für assoziierende Dipolmoleküle. Wenn angenommen wird, daß sich nur Doppel­moleküle bilden, aber hinsichtlich des Momentes beliebig viel verschiedene Arten von Doppel­molekülen, so kann die Polarisation nach dem MWG mit der Konzentration nur steigen, fallen oder konstant bleiben. Ein Maximum oder Minimum oder beides zugleich, kann die Polarisationskurve nur haben, wenn nicht nur Doppel­moleküle, sondern auch noch höhere Über­moleküle gebildet werden, was bei den Alkoholen z. B. mit den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmungen übereinstimmt. TRAUTZ und MOSCHEL¹⁾ haben die Molekulargewichte der Fettsäuren bis zur Valeriansäure in Benzol gemessen, und sie haben geprüft, ob das MWG erfüllt ist unter der Annahme, daß sich nur Doppel- oder nur Dreier­moleküle bilden. Sie beobachteten, daß die Konstanten nicht konstant sind und einen Gang mit der Konzentration haben. Das stimmt zumindest bei der Valeriansäure nicht mehr, deren für Doppel­moleküle berechnete Konstante zwar bei ansteigendem Molekulargewicht mit den Meßfehlern schwankt, aber nicht den geringsten Gang mehr hat. Aus den Messungen von TRAUTZ und MOSCHEL folgt also ganz eindeutig — was die Verfasser anscheinend übersehen haben —, daß Valeriansäure in Benzol nur zu Doppel­molekülen assoziiert und dabei dem MWG folgt.

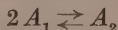
MEISENHEIMER und DORNER³⁾ unterscheiden zwei Fälle von Assoziation: 1. Allgemeine Assoziation zu Molekülhaufen, charakterisiert durch eine lineare Abhängigkeit der Assoziation von der Konzentration. Das MWG soll für diese Fälle nicht gelten. Aber die von den Verfassern gegebene Ableitung einer Formel für die lineare Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation enthält eine versteckte und näherungsweise Anwendung des MWG. Wie weiter unten gezeigt wird, widerspricht nämlich eine linear mit der Konzentration zunehmende Assoziation nicht dem MWG. 2. Eine spezielle Asso-

1) TRAUTZ und MOSCHEL, Z. anorg. allg. Chem. **155** (1926) 13. 2) K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- u. Jahrbuch d. chem. Physik. Bd. 6, II, B. Leipzig 1935. 3) MEISENHEIMER und DORNER, Liebigs Ann. Chem. **482** (1930) 130; **523** (1936) 301.

ziation zu Mehrfachmolekülen. Diese gehorcht „angenähert“ dem MWG und soll immer von der allgemeinen Assoziation überlagert sein. Dabei wird das MWG nur für Doppelmoleküle angesetzt. MEISENHEIMER und DORNER konnten die Frage, ob Fettsäuren bei kleinen Konzentrationen bimolekular bleiben oder monomolekular werden, endgültig entscheiden. Sie führten ihre Molekulargewichtsbestimmungen bis zu kleinen Konzentrationen durch und konnten dabei den Abfall des Molekulargewichts auf den einfachen Wert erfassen. KEMPTER und MECKE¹⁾ bestimmten kürzlich aus der den nicht assoziierten Phenolmolekülen zugeordneten ultraroten OH-Absorptionsbande die Konzentration an Einermolekülen von Phenol in Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff. Die Konzentration an Einermolekülen bei Phenolkonzentrationen von 0,0375 bis 6 Mol/l folgt dem MWG.

b) Massenwirkungsgesetz bei Doppelmolekülen.

Nach den bisherigen Messungen scheinen die Fettsäuren in Lösungen vorwiegend Doppelmoleküle zu bilden, da man bei Molekulargewichtsbestimmungen über einen weiten Konzentrationsbereich das zweifache Molekulargewicht findet, und erst bei kleinen Konzentrationen einen Abfall zum einfachen Molekulargewicht findet. Wie kann nun unter der zunächst unbewiesenen Annahme, daß nur Einer- und Doppelmoleküle vorliegen, untersucht werden, ob dabei das MWG erfüllt ist? Die als Nebenvalenzreaktion aufgefaßte Doppelmolekülbildung führt zu dem Gleichgewicht



zwischen Einer- und Doppelmolekülen.

Gemessen wird das mittlere Molekulargewicht \bar{M} . Der Quotient \bar{M}/M_1 , wo M_1 das einfache Molekulargewicht bedeutet, wird als mittlerer (oder scheinbarer) Assoziationsfaktor \bar{f} definiert:

$$\bar{f} = \frac{\bar{M}}{M_1}.$$

Das mittlere Molekulargewicht \bar{M} kommt nun wie folgt zustande: Ist n_1 die Konzentration an Einermolekülen mit dem Molekulargewicht M_1 und n_2 die Konzentration an Doppelmolekülen mit dem Molekulargewicht $M_2 = 2 M_1$, so ist \bar{M} das Gewicht von 1 Mol des Gemisches von Einer- und Doppelmolekülen. Es ist das Gewicht der Einermoleküle im Liter $= n_1 M_1$, das Gewicht der Doppelmoleküle

¹⁾ KEMPTER und MECKE, Naturwiss. 27 (1939) 583.

$n_2 M_2 = 2 n_2 M_1$. Das sind zusammen $n_1 + n_2$ Mole; also ist M das Gewicht von einem Mol des Gemisches

$$\bar{M} = \frac{n_1 M_1 + 2 n_2 M_1}{n_1 + n_2}$$

und nach Definition

$$\bar{f} = \frac{\bar{M}}{M_1} = \frac{n_1 + 2 n_2}{n_1 + n_2}.$$

Nach dem MWG muß sein

$$\frac{n_1^2}{n_2} = K_{12}. \quad (1)$$

$n_1 + 2 n_2$ ist die Zahl Mole Einermoleküle, die in der Lösung vorhanden sind, ohne Rücksicht darauf, ob sie als Einer- oder Doppelmoleküle vorliegen. Das ist aber die Ausgangskonzentration, bzw. die durch die Einwaage gegebene Konzentration, die mit n_0 bezeichnet sei. $n_1 + n_2$ ist die Anzahl Mole Einer- und Doppelmoleküle, die mit n bezeichnet sei.

Es folgt dann weiter:

$$n_2 = \frac{1}{K_{12}} \cdot n_1^2.$$

$$\bar{f} = \frac{n_1 + (2/K_{12}) \cdot n_1^2}{n_1 + (1/K_{12}) \cdot n_1^2} = \frac{n_0}{n}. \quad (2)$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) folgt durch Substitution:

$$n_0 \frac{(2 - \bar{f})^2}{\bar{f}(\bar{f} - 1)} = K_{12}. \quad (3)$$

Diese Beziehung stellt (entsprechend dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz) die Form des MWG dar, die für die hier gemessenen Größen am zweckmäßigsten ist. Es wurden nun Molekulargewichtsbestimmungen an Laurinsäure, Stearin- und Palmitinsäure durchgeführt, und zwar aus der Siedepunkterhöhung nach dem Verfahren von SWIETOSLAWSKI in benzolischer Lösung. Die dabei gefundene Abhängigkeit des Assoziationsfaktors von der Konzentration ist für Laurinsäure in Abb. 1 wiedergegeben. Die nach der Gleichung (3) berechneten Konstanten erweisen sich für alle drei Säuren tatsächlich als hinreichend konstant und von der Konzentration unabhängig, wie die Tabelle 1 zeigt.

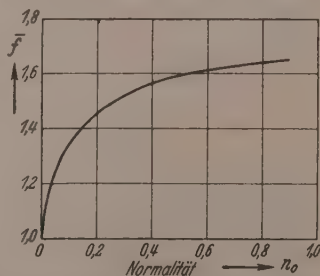


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation von Laurinsäure in Benzol.

Tabelle 1. Assoziationskonstanten in Benzol.

n_0	\bar{f}	$K_{12} \cdot 10^3$	n_0	\bar{f}	$K_{12} \cdot 10^3$
Laurinsäure.			Stearinsäure.		
0·029	1·19	83	0·033	1·29	45
0·071	1·31	83	0·046	1·33	47
0·118	1·37	87	0·063	1·45	29
0·165	1·42	87	0·079	1·47	32
0·213	1·46	92	0·094	1·48	36
0·258	1·50	86	0·116	1·49	41
0·305	1·51	95	0·138	1·50	45
0·355	1·54	91	0·159	1·51	49
0·404	1·55	96	0·179	1·53	49
0·451	1·57	93	Palmitinsäure.		
0·506	1·58	97	0·027	1·37	21
0·551	1·59	99	0·051	1·47	21
0·606	1·60	101	0·079	1·52	23
0·662	1·61	102	0·105	1·58	20
			0·134	1·60	22
			0·153	1·62	22
			0·195	1·67	19
			0·232	1·67	23

Damit dürfte erwiesen sein, daß in den untersuchten Fällen und Konzentrationsbereichen die Säuremoleküle, gemäß dem MWG sich ganz stöchiometrisch zu Doppelmolekülen zusammenlagern. Der „Assoziationskonstanten“ K_{12} kommt dann eine ähnliche Bedeutung zu wie der Dissoziationskonstanten der Säuren: Sie ist ein Maß für die Stärke der Assoziation. Zum Vergleich mit dem Ergebnis der obigen Prüfung auf Erfüllung des MWG sei hier ein Beispiel für die Genauigkeit angeführt, mit der das MWG für schwache Elektrolyte gilt (Tabelle 2)¹⁾.

Tabelle 2.

Massenwirkungsgesetz bei schwachen Elektrolyten (Essigsäure).

n_0	$K_c \cdot 10^5$	n_0	$K_c \cdot 10^5$
0·0001	1·31	0·1	1·70
0·001	1·50	1·0	1·40
0·01	1·70		

Da es natürlich nur Sinn hat, solche Fälle zu untersuchen, in denen der Assoziationsfaktor ähnlich wie in Abb. 1 von der Konzentration abhängt und seine Werte zwischen 1 und 2 liegen, kann man die Berechnung der Konstanten nach Gleichung (3) sehr einfach

¹⁾ Nach KOHLRAUSCH, entnommen aus EGGERT, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Leipzig 1931. S. 469.

gestalten. Man berechnet ein für allemal den Ausdruck $\frac{(2-f)^2}{f(f-1)} = g$ für alle Werte von f in Intervallen, die etwa den Meßfehlern entsprechen. Man braucht dann nur bei einem gemessenen f -Wert den entsprechenden Funktionswert aus der Tabelle zu entnehmen und mit der zugehörigen Konzentration zu multiplizieren. Diese Tabelle der Werte der Funktion g sei wegen ihrer allgemeinen Brauchbarkeit hier mitgeteilt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Werte der Funktion $g = \frac{(2-f)^2}{f(f-1)}$.

\bar{f}	g	\bar{f}	g	\bar{f}	g	\bar{f}	g
1'00	∞	1'26	1'672	1'51	0'3137	1'76	0'04305
1'01	97'0396	1'27	1'554	1'52	0'2914	1'77	0'03881
1'02	47'078	1'28	1'447	1'53	0'2723	1'78	0'03486
1'03	30'450	1'29	1'347	1'54	0'2544	1'79	0'03120
1'04	22'154	1'30	1'256	1'55	0'2375	1'80	0'02778
1'05	17'190	1'31	1'172	1'56	0'2216	1'81	0'02462
1'06	13'893	1'32	1'095	1'57	0'2065	1'82	0'02172
1'07	11'547	1'33	1'022	1'58	0'1924	1'83	0'01903
1'08	9'796	1'34	0'955	1'59	0'1792	1'84	0'01656
1'09	8'441	1'35	0'894	1'60	0'1667	1'85	0'01431
1'10	7'364	1'36	0'8364	1'61	0'1548	1'86	0'01225
1'11	6'485	1'37	0'7830	1'62	0'1438	1'87	0'01039
1'12	5'762	1'38	0'7328	1'63	0'1333	1'88	0'008704
1'13	5'152	1'39	0'6863	1'64	0'1234	1'89	0'007195
1'14	4'635	1'40	0'6429	1'65	0'1142	1'90	0'005845
1'15	4'187	1'41	0'6020	1'66	0'1055	1'91	0'004660
1'16	3'802	1'42	0'5640	1'67	0'0973	1'92	0'003622
1'17	3'464	1'43	0'5280	1'68	0'08965	1'93	0'002729
1'18	3'165	1'44	0'4948	1'69	0'08240	1'94	0'001974
1'19	2'903	1'45	0'4636	1'70	0'07563	1'95	0'001349
1'20	2'667	1'46	0'4340	1'71	0'06927	1'96	0'000850
1'21	2'456	1'47	0'4065	1'72	0'06330	1'97	0'000471
1'22	2'266	1'48	0'3805	1'73	0'05770	1'98	0'000206
1'23	2'095	1'49	0'3562	1'74	0'05250	1'99	0'0000537
1'24	1'941	1'50	0'3333	1'75	0'04762	2'00	0'0000000
1'25	1'800						

c) Doppel- und Dreiermoleküle.

Die Prüfung einer Reihe von Substanzen ergibt nun entweder Konstanz der Werte von K_{12} oder Inkonstanz in Form einer mehr oder weniger starken Konzentrationsabhängigkeit der K_{12} -Werte. Bei diesem Gang der Konstanten mit der Konzentration muß man zwei Fälle unterscheiden: 1. einen unechten Gang, wenn nämlich die Assoziationsfaktoren selber konstant und von der Konzentration unabhängig sind. Das ist immer der Fall, wenn man f -Werte findet,

die nur wenig größer als 1 sind. Dann sind aber die betreffenden Moleküle überhaupt nicht assoziiert, und es ist dann natürlich sinnlos, das MWG anwenden zu wollen. 2. Den echten Gang, wie für die Benzoesäure in Abb. 2b dargestellt ist. Da in solchen Fällen der Assoziationsfaktor mit steigender Konzentration größer als 2 wird, sei angenommen, es bildeten sich neben den Doppelmolekülen auch noch Dreiermoleküle. Die Berechnung der Konstanten des MWG muß dann anders erfolgen, wie wenn nur Doppelmoleküle vorhanden wären.

Für die gleichzeitige Bildung von Zweier- und Dreiermolekülen, also das Gleichgewicht



gilt entsprechend Gleichung (2) für die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen

$$\bar{f} = \frac{n_0}{n} = \frac{n_1 + (2/K_{12})n_1^2 + (3/K_{13})n_1^3}{n_1 + (1/K_{12})n_1^2 + (1/K_{13})n_1^3} \quad (4)$$

Wenn nun n_0 bekannt und \bar{f} bestimmt ist, so können damit noch nicht die Konstanten K_{12} und K_{13} der Gleichung (4) berechnet werden. Man müßte vielmehr verschiedene Wertepaare kombinieren und die entstehenden Gleichungen dritten Grades auflösen. Dieses Verfahren

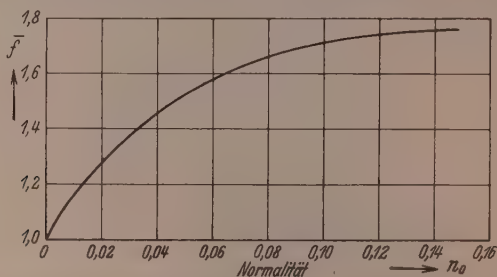


Abb. 2a. Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation von Benzoesäure in Benzol.

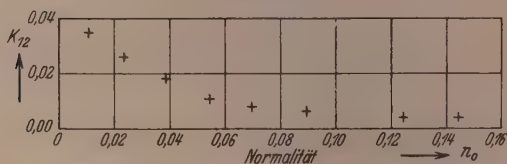


Abb. 2b. Unter Annahme der Bildung nur von Doppelmolekülen berechnete Gleichgewichtskonstanten des MWG.

ist von PREUNER und SCHUPP¹⁾ benutzt worden, als sie die Assoziation des Schwefels im Dampf untersuchten. Die bei ihnen entstehenden Gleichungen höheren Grades wurden mit einem Näherungsverfahren gelöst. Hier erwies sich ein anderes Verfahren als rechnerisch einfacher und zweckmäßiger. Bei der Benzoesäure z. B. kann man annehmen, daß bei sehr großer Verdünnung nur Zweiermoleküle als Assoziate vorliegen. Die dann unter der Annahme, daß nur Doppelmoleküle vorhanden sind, berechneten Konstanten auf die Konzentration Null extrapoliert, sollten den Wert von K_{12} liefern, der auch über den ganzen Konzentrationsbereich bei Anwesenheit von Dreiermolekülen für die Konzentration an Doppelmolekülen gilt. Dann braucht man nur probe-weise einige Werte für K_{13} anzunehmen. diese sowie Werte für n_1 in Gleichung (4) einzusetzen und den Verlauf der dann geltenden f/n_0 -Kurve zu berechnen. Dieses Verfahren wird solange fortgesetzt, bis man berechnete und gemessene Kurve zur Deckung bringen kann. Damit hat man dann die Konstante K_{13} neben K_{12} erhalten²⁾.

In den Abb. 2 und 3 sind gemessene Kurven dargestellt, die in der beschriebenen Weise untersucht worden sind. Die berechneten Assoziationsfaktoren sind mit den gemessenen in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

	n_0	$\bar{f}_{\text{exp.}}$	$\bar{f}_{\text{ber.}}$
Benzoesäure	0·016	1·25	1·25
$K_{12}=0·04$	0·048	1·50	1·47
$K_{13}=0·003$	0·102	1·69	1·66
	0·185	1·79	1·82
Mesitylensäure ³⁾	0·10	1·37	1·38
$K_{12}=0·1$	0·50	1·73	1·71
$K_{13}=0·05$	0·70	1·78	1·78

¹⁾ PREUNER und SCHUPP, Z. physik. Chem. 68 (1909) 129. ²⁾ Diese Rechenmethode ist die gleiche, die benutzt wird, um aus Röntgeninterferenzen an Dämpfen Atomabstände in Molekülen zu berechnen. ³⁾ Nach Messungen von BERGER, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 283 und (B) 28 (1935) 95.

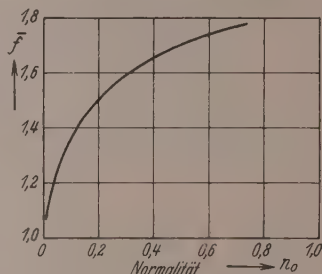


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation von Mesitylensäure in Benzol.

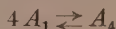
Die so erhaltene Übereinstimmung beweist die Richtigkeit der Annahme, daß in den untersuchten Lösungen die Moleküle sich nur zu Zweier- und Dreiermolekülen zusammenlagern. Weitere Untersuchungen an den Fettsäuren werden demnächst zum Abschluß gebracht. Es scheint sich herauszustellen, daß die Fettsäuren um so mehr und um so höhere Übermoleküle bilden¹⁾, je kürzer die Länge der in ihnen enthaltenen Kette von C-Atomen ist, und umgekehrt mit wachsender Kettenlänge immer reinere Bimolekularität zeigen, und daß dabei das MWG streng gilt.

d) Höhere Übermoleküle.

Mit dem Rechenverfahren ist es nun auch möglich, Fälle zu untersuchen, in denen offenbar sehr viel höhere Komplexe als nur

Doppelmoleküle vorliegen. Z. B. scheint die Assoziation von *t*-Butanol in Cyclohexan bei Vierermolekülen Halt zu machen (vgl. Abb. 4)²⁾.

In Tabelle 5 sind die unter der Annahme, daß sich nach der Gleichung



nur Vierermoleküle bilden, berechneten Assoziationsfaktoren $f_{\text{ber.}}$ den gemessenen $f_{\text{exp.}}$ gegenübergestellt. (Die beiden eingeklammerten Werte sind extrapoliert.) Die Übereinstimmung ist wieder hinreichend, um die Annahme, daß sich nur Vierermoleküle bilden, zu rechtfertigen.

Bei gleichzeitigem Vorhandensein von noch mehr und höheren Komplexen nimmt die Gleichung (2) die Form einer Exponentialreihe an, mit der man jede experimentelle Kurve darstellen kann. Es ist dann nicht mehr festzustellen, ob die berechneten f -Werte

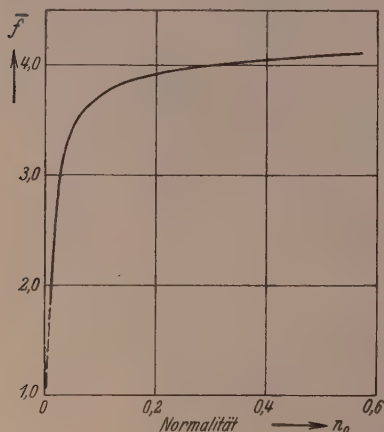


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Assoziation von *t*-Butanol in Cyclohexan.

¹⁾ Über ähnliches Verhalten der Alkohole siehe CHR. HENNINGS, Diss. Kiel 1935; K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237.

²⁾ Nach Messungen von E. STEURER, Diss. Würzburg 1937; siehe auch E. STEURER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 107.

Tabelle 5.

n_0	$\bar{f}_{\text{exp.}}$	$\bar{f}_{\text{ber.}}$
0·0014	(1·20)	1·27
0·0084	(2·20)	2·33
0·0181	2·75	2·83
0·0354	3·20	3·19
0·066	3·60	3·46
0·255	3·98	3·78
0·386	4·05	3·86

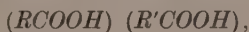
mit den gemessenen übereinstimmen, weil das MWG gilt, woran nach allem übrigens nicht zu zweifeln ist, oder weil man die Näherung nur weit genug getrieben hat. Immerhin scheinen sich die Assoziationskurven der niederen Alkohole auf nicht höhere Komplexe als Sechsermoleküle zurückführen zu lassen.

III. Ergebnisse.

Daß die Carbonsäuren, insbesondere die Fettsäuren, Doppelmoleküle bilden, braucht hier nicht mehr bewiesen zu werden. PFEIFFER¹⁾ hat klar und eindeutig genug die Natur von bimolekularen Carbonsäuren als Molekülverbindungen der Säuren mit sich selber aufgezeigt. Das Doppelmolekül



als Molekülverbindung ist nur ein Sonderfall der Verbindungen



von denen eine größere Zahl isoliert worden ist²⁾. Es ist aber nicht so, daß nur die Verbindungen



kristallisiert erhalten werden können, und die Verbindungen



nur im Dampf³⁾ oder in Lösungen nachgewiesen werden können. Vielmehr liegen in den reinen festen Fettsäuren diese kristallisierten und damit isolierten, als Molekülverbindungen zu verstehenden bimolekularen Fettsäuren vor. Wie nämlich BECKER und JANCKE⁴⁾

¹⁾ P. PFEIFFER, Organische Molekülverbindungen. Stuttgart 1927. S. 122.

²⁾ HOOGEWERFF und VAN DORP, Chem. Zbl. 1903, I, 150. PFEIFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. 47 (1914) 1580. ³⁾ Siehe die Literaturzusammenstellung bei E. STEURER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 107 (Ann. 3).

⁴⁾ BECKER und JANCKE, Z. physik. Chem. 99 (1922) 267.

und MÜLLER und SHEARER¹⁾ nachgewiesen haben, sind in den Kristallen der untersuchten höheren Fettsäuren immer zwei Moleküle in der Elementarzelle enthalten, und die aus den Röntgeninterferenzen ermittelten Identitätsabstände sind gleich der annähernd doppelten Länge der Fettsäuremoleküle. Ein solcher Kristall ist also aus Schichten von Doppelmolekülen aufgebaut. In Lösungen sollte die (Nebervalenz-) Reaktion der Doppelmolekülbildung grundsätzlich immer zu Gleichgewichten zwischen Einer- und Doppelmolekülen führen, die wie bei jeder anderen Reaktion durch das MWG beschrieben werden. Diese Tatsache konnte nun durch die Auswertung von Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen werden. An niederen Fettsäuren und anderen Carbonsäuren kann das MWG nicht in so einfacher Form bestätigt werden, wenn nur die Bildung von Doppelmolekülen in Ansatz gebracht wird. Für die Inkonstanz der so berechneten Gleichgewichtskonstanten²⁾ ist aber nicht eine überlagerte unstöchiometrische Assoziation verantwortlich (MEISENHEIMER und DORNER), sondern die Bildung von Übermolekülen mit einer höheren Zähligkeit als zwei neben den Doppelmolekülen. An eine solche Möglichkeit dachten unter anderen DOHSE und DUNKEL³⁾ und TRAUTZ und MOSCHEL⁴⁾, die aber nur die Möglichkeit prüften, ob sich ausschließlich Dreiermoleküle gebildet haben, was aber nach ihren Berechnungen nicht zutrifft. Es bilden sich vielmehr Doppel- und Dreiermoleküle nebeneinander, wie in Abschnitt IIc nachgewiesen worden ist. An die Doppelmoleküle können sich also noch Einermoleküle anlagern. Das ist bei der keineswegs verschwindenden Größe des Dipolmoments der Säuredoppelmoleküle — 0.6 bis $1.45 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.⁵⁾ — durchaus erklärlich. Mit wachsender Kettenlänge nimmt die Fähigkeit der Fettsäuren, neben den Doppelmolekülen auch noch Dreiermoleküle zu bilden, ab, offenbar infolge der Abschirmung der COOH -Gruppen durch die CH_2 -Ketten. Das entspricht genau der Abschirmung der OH -Gruppen durch die CH_2 -Ketten, wie sie etwa in dem Gang der Lösungswärmen der homologen Alkohole in Hexan und Benzol zum Ausdruck kommt⁶⁾. Die

1) A. MÜLLER und G. SHEARER, J. chem. Soc. London **123** (1923) 2043, 3156.

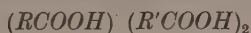
2) Unter anderen bei TRAUTZ und MOSCHEL, Z. anorg. allg. Chem. **155** (1926) 13.

3) DOHSE und DUNKEL, J. chem. Soc. London **1930**, 2409. 4) TRAUTZ und MOSCHEL, a. a. O.

5) BRIEGLEB, Z. physik. Chem. (B) **10** (1930) 205. 6) K. L. WOLF, PAHLKE und WEHAGE, Z. physik. Chem. (B) **28** (1936) 1. K. L. WOLF

und TRIESCHMANN, Z. ges. Naturwiss. **1936**, 1.

den Dreiermolekülen entsprechenden Molekülverbindungen vom Typus



sind seit langem bekannt¹⁾.

Mit der Assoziationskonstanten K_{1n} ist eine Größe gegeben, die für das jeweilige System schwacher Dipolbildner/Lösungsmittel charakteristisch ist und die Abhängigkeit der Übermolekülbildung von der Konzentration quantitativ zu beschreiben gestattet. Die Größe der Assoziationskonstanten K_{1n} ist ein Maß für die Fähigkeit einer Substanz, Übermoleküle der Zähligkeit n zu bilden, im Vergleich mit anderen Substanzen, und sie ist ein Maß für die entassoziiierende Kraft eines Lösungsmittels auf eine Substanz, verglichen mit einem anderen Lösungsmittel. Vergegenwärtigt man sich dazu die Bedeutung der Dissoziationskonstanten bei den schwachen Elektrolyten, die ja auch ein Maß für die Dissoziation z. B. einer Säure und die dissoziiierende Kraft eines Lösungsmittels ist, so erkennt man die weitgehende Entsprechung im Wesen und Verhalten der schwachen Elektrolyte und der schwachen Dipolbildner.

In der Lösung von *t*-Butanol in Cyclohexan besteht ein Gleichgewicht von Einermolekülen und Vierermolekülen. Diese ausschließliche Bildung von Vierermolekülen muß in dem sterischen Bau des *t*-Butanolmoleküls begründet sein, ohne daß jedoch bisher genau zu sagen wäre, in welcher Weise etwa der Einbau der *OH*-Gruppe in der Mitte des Moleküls die Vereinigung zu Vierermolekülen begünstigt. Diese Besonderheit des *t*-Butanols drückt sich auch in seiner Orientierungspolarisation aus²⁾. Die Kurve der Abhängigkeit der Orientierungspolarisation von der Konzentration zeigt beim *t*-Butanol einen viel flacheren Verlauf als bei den anderen niederen Alkoholen, sie ist gegenüber dem für diese anderen Alkohole typischen Bild in Richtung auf einen monoton konstanten Verlauf auseinandergezogen, wie er etwa bei den Säuren noch weiter angenähert ist. Das würde damit übereinstimmen, daß nach den Molekulargewichtsbestimmungen die Bildung von Vierermolekülen schon bei sehr kleinen Konzentrationen vollendet ist, und sich dann nur noch eine kleine Andeutung einer weiteren Assoziation zeigt. Aufschlußreich ist hier wieder die Tatsache, daß *t*-Butanol mit anderen Hydroxylverbindungen wie Phenol und den Dioxybenzolen Molekülverbindungen bildet, die

¹⁾ HOOGEWERFF und VAN DORP, a. a. O. S. 17 und Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 267.

²⁾ HENNINGS, Diss. Kiel 1935.

von KREMANN und WLK¹⁾ festgestellt worden sind. Eine Anzahl von diesen Verbindungen enthält wie die Vierermoleküle des *t*-Butanols eine Vereinigung von vier *OH*-Gruppen, wie die Verbindungen vom Typus $(ROH)_2 \cdot R'(OH)_2$.

Die Assoziation der anderen Alkohole verläuft auch stöchiometrisch; nach vorläufigen Berechnungen sind in ihren Lösungen Übermoleküle der Zähligkeiten von zwei bis sechs neben Einermolekülen enthalten; die jeweiligen Gleichgewichte folgen dem MWG. Einer weiteren Untersuchung bedarf die Frage, wie sich starke und schwache Dipolbildner in den Ergebnissen osmotischer Messungen unterscheiden. Denn die starken Dipolbildner sollten ja auch hierin den starken Elektrolyten gleichen. Die Dissoziation der starken Elektrolyte kann bekanntlich nicht durch das MWG beschrieben werden. Es liegt nahe, den häufig zu beobachtenden schwachen linearen Anstieg des Assoziationsfaktors f mit der Konzentration, genauer des den Wert 1 überschreitenden Betrages des Assoziationsfaktors, also der Größe $f-1$ den starken Dipolbildnern zuzuordnen, zumal ja ein solcher linearer Anstieg nur möglich sein soll, wenn das MWG nicht gilt. Die Ansicht, daß die lineare Abhängigkeit der Assoziation von der Konzentration von nichtstöchiometrischer Assoziation herrührt²⁾, dürfte jedoch nicht ganz zutreffend sein. Denn es ist ja bei den schwachen Elektrolyten die lineare Konzentrationsabhängigkeit der Größe $1-f_0$, das sicherste Kennzeichen für einen solchen schwachen Elektrolyten, und bei diesen läßt sich dieser lineare Anstieg aus dem MWG herleiten! Außerdem läßt sich zeigen, daß auch bei schwachen Dipolbildnern bei nur geringer Bildung von Doppelmolekülen die Größe $f-1$ linear mit der Konzentration ansteigen muß. Ersetzt man in Gleichung (3) f durch den Assoziationsgrad α mit Hilfe der Beziehung

$$f = \frac{2}{2-\alpha}; \quad \alpha = \frac{2(f-1)}{f},$$

so erhält man die Gleichung

$$K = \frac{\alpha}{n_0(1-\alpha)^2}.$$

Für kleine α -Werte geht diese über in

$$K = \frac{\alpha}{n_0}.$$

¹⁾ KREMANN und WLK, Mh. Chem. 40 (1919) 205. ²⁾ Diese Ansicht wird vor allem von MEISENHEIMER und DORNER in der Untersuchung in Liebigs Ann. Chem. 482 (1930) 130 formuliert.

Ersetzt man jetzt wieder α durch f , so erhält man¹⁾

$$K = \frac{2(\bar{f}-1)}{\bar{f}n_0} \quad \text{oder} \quad K \approx \frac{2(\bar{f}-1)}{n_0}$$

und damit die oft zu beobachtende lineare Beziehung zwischen $f-1$ und n_0 bei schwach assoziierenden Substanzen. Die Gültigkeit des MWG schließt also keineswegs einen linearen Anstieg der Assoziation mit der Konzentration aus. Die Frage nach der Assoziation der starken Dipolbildner bedarf also noch der Klärung. Diese kann voraussichtlich durch vergleichende Messungen in Lösungsmitteln mit unterschiedlicher entassoziierender Wirkung gebracht werden²⁾.

Herrn Prof. Dr. K. L. WOLF danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit; Herrn Dr. K. HENNESTHAL danke ich für seine Mitarbeit bei Messungen und Berechnungen.

¹⁾ Da f nur wenig größer als 1 sein soll, kann es in Produkten gleich 1 gesetzt werden, aber natürlich nicht in der Differenz $f-1$. ²⁾ Z. B. in Dioxan scheinen sich die meisten Dipolbildner wie starke Dipolbildner zu verhalten.

Das Verhalten des Eisen(III)hydroxyds, untersucht nach der Emaniermethode.

II. Mitteilung. Über den Einfluß geringer Mengen Kieselsäure.

Von

Hans Götte.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 12. 12. 39.)

Bei einer mit der Emaniermethode durchgeführten Untersuchung einer Strukturveränderung des Eisen(III)hydroxyds ergab sich, daß dieser Effekt nicht von der Fällungsgeschwindigkeit des Eisenhydroxyds abhängt, sondern, daß vielmehr im Fällungsammoniak vorhandene Kieselsäure, vom Eisenhydroxyd adsorbiert, Anlaß zu diesem eigenartigen Verhalten gibt. Nicht nur mitgefällte, sondern auch dem bereits ausgeschiedenen Gel nachträglich angebotene Kieselsäure zeigt die gleiche Wirkung. Die Wirkung des Siliciumdioxys besteht erstens in einer Heraufsetzung der Verglimmtemperatur, und zweitens hält es nach erfolgter Rekristallisation beim Verglimmen die weitere Teilchenvergrößerung auf. Erst bei Temperaturen von 850° bis 900° wird diese Wirkung aufgehoben. Gleichzeitig scheint die Kieselsäure, auf die das Eisenoxyd als Mineralisator zu wirken scheint, sich zu verändern. Beide Effekte verursachen den Emaniervermögensabfall. Der Kurvenverlauf des kieselsäurehaltigen Eisenoxys ergibt sich damit zum Teil als Überlagerung einer reinen Eisenoxyd- und einer Siliciumdioxydkurve.

Die nachträgliche Erzeugung der Unstetigkeit in siliciumdioxidf freien Präparaten mit Hilfe von Wasserdampf bei höheren Temperaturen findet ihre Erklärung möglicherweise in der von ZIMENS und FLÜGGE angegebenen nachträglichen plötzlichen Ausheilung einer vorhandenen Fehlordnung. Die Ursache dieser Unstetigkeit ist, obgleich sie das gleiche Kurvenbild gibt, wie die mit Kieselsäure verunreinigten Präparate, etwas grundsätzlich anderes.

Einleitung.

In einer früheren Mitteilung¹⁾, in der das Verhalten des Eisen(III)oxyds und des Thoriumoxyds beim Erhitzen untersucht wurde, wird über eine schon vorher von HAHN und SENFTNER²⁾ beobachtete eigenartige Unstetigkeit in der Emanationsabgabe von Eisen(III)-oxyden bei 850° berichtet. Bei erfolgreicher Rekristallisation, die bei Temperaturen um 400° einsetzt, sinkt das Emaniervermögen stark

¹⁾ H. GÖTTE, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 207.
V. SENFTNER, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 191.

²⁾ O. HAHN und

ab. Ab 750° setzt dann ein plötzlicher Anstieg der Emanationsabgabe bis 850° ein, dem ein starker Abfall bis etwa 950° folgt. Danach steigt das Emaniervermögen wieder an. In der zu Beginn erwähnten Veröffentlichung wurde gezeigt, daß auch Eisenhydroxyde hergestellt werden können, die diesen als Auflockerung bezeichneten Effekt nicht aufweisen, die vielmehr nach dem Verglimmen ihr Emaniervermögen bis 950° nicht ändern und erst von dieser Temperatur an ein wieder wachsendes Emaniervermögen zeigen. Bei Durchführung der damals

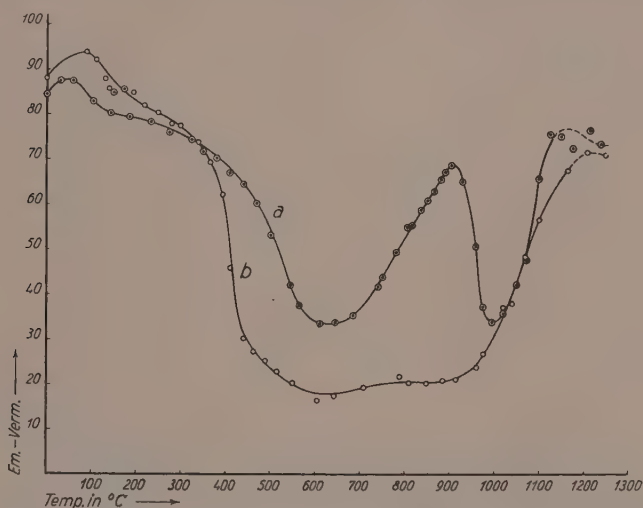


Abb. 1. Eisenhydroxydkurve mit und ohne die Unstetigkeit um 900° .

angestellten Versuche hatten sich bei geringer Fällungsgeschwindigkeit, d. h. wenn die Fällung des Hydroxyds so vorgenommen wurde, daß eine Ammoniaklösung langsam in eine Eisensalzlösung getropft wurde, Eisenhydroxyde darstellen lassen, die keine Unstetigkeit aufwiesen, während bei schneller Ausscheidung, Hydroxyde der anderen Art zu entstehen schienen (Abb. 1).

Welches die eigentlichen Gründe für dieses eigenartige Verhalten sein konnten, war nicht ersichtlich, da sich diese Auflockerung bei 850° auch nachträglich an solchen Hydroxyden, die sie von vornherein nicht zeigten, hervorrufen ließ. Aus diesem Grunde sollten genaue röntgenographische Untersuchungen einen Einblick in die Verhältnisse geben.

Versuche.

Bei der Herstellung neuer Präparate für diese Untersuchungen, die genau nach den früher angegebenen Vorschriften¹⁾ hergestellt werden sollten, zeigten sich nun Schwierigkeiten in der Bereitung von Präparaten ohne Auflockerung. Auch bei sorgfältigst durchgeführten langsamen Eisenhydroxydfällungen war stets eine Auflockerung festzustellen. Eine Untersuchung des zur Fällung verwendeten 0.1 norm. Ammoniak, das in einer gewöhnlichen Glasflasche gestanden hatte.

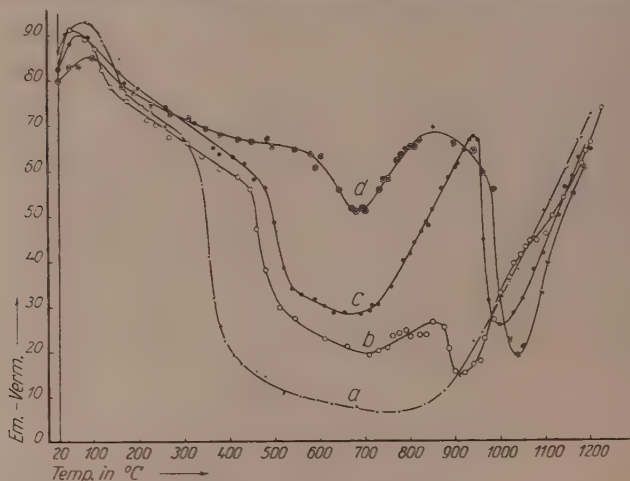


Abb. 2. Einfluß steigender Kieselsäuremengen auf die Erhitzungskurven von Eisenoxyd. a) Reines Eisenoxyd, b) Eisenoxyd mit Kieselsäure im Molverhältnis 100:0.6, c) im Verhältnis 100:3 $\frac{1}{3}$, d) im Verhältnis 100:10.

ergab einen Kieselsäuregehalt von etwa 70 mg im Liter. Eine Wiederholung der Fällung unter sonst gleichen Bedingungen, aber mit kiesel-säurefreier, aus gasförmigem Ammoniak und destilliertem Wasser hergestellter Ammoniaklösung ergab ein Hydroxyd, das eine völlig stetige EV-Erhitzungskurve zeigte. Es stellte sich bald heraus, daß unabhängig von der Fällungsgeschwindigkeit immer dann Oxyde ohne Auflockerung entstanden, wenn das verwendete Ammoniak kiesel-säurefrei war. Darauf wurde mit 0.1 norm. Ammoniak, dem Kalium-silicat zugesetzt war, gefällt. Eine so hergestellte Präparatenreihe zeigte mit steigendem Kieselsäuregehalt unabhängig von der Fällungs-

¹⁾ H. GÖTTE, loc. cit.

geschwindigkeit, eine Verstärkung der Unstetigkeit im Kurvenverlauf (Abb. 2, Kurve a bis d.)

Gleicher Kieselsäuregehalt ergab fast kongruente Kurven. Es erwies sich sogar als gleichgültig, ob die Kaliumsilicatlösung der Eisensalzlösung oder dem Ammoniak zugesetzt wurde. Es hat also den Anschein, als ob die vom Ammoniak aus dem Glas herausgelöste Kieselsäure die Ursache für die Auflockerung ist. Gerade verdünntes Ammoniak ist ja in der Lage, aus dem Glas größere Mengen von

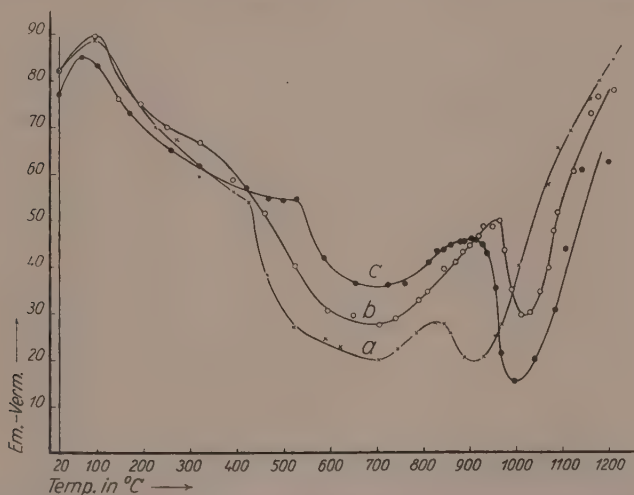


Abb. 3. Eisenhydroxyderhitzungskurven. Fällungsammoniak mit Glaspulver geschüttelt. a) 24 Stunden, b) 60 Stunden, c) 14 Tage.

Kieselsäure herauszulösen, die von Eisenhydroxyd adsorbiert, sogar dessen quantitative Bestimmung erschwert¹⁾. Um noch einmal zu erhärten, daß die aus dem Glas mit der Zeit gelöste Kieselsäure die Auflockerung bedingte, wurde frisch hergestelltes 0,1 norm. Ammoniak mit 5 g Glaspulver verschieden lange geschüttelt und dann zur Fällung verwendet. Das Ergebnis zeigt Abb. 3, Kurve a bis c. Da aus dem Glas auch noch andere Bestandteile herausgelöst sein konnten, wurden Fällungen mit frisch hergestellter und daher kieselsäurefreier Natron- und Kalilauge vorgenommen, die aber Hydroxyde ohne Auflockerung

¹⁾ H. und W. BILTZ. Ausführung quantitativer Analysen. Leipzig: S. Hirzel 1930. S. 29 und 59.

lieferten, genau wie eine Fällung mit kieselensäurefreiem Ammoncarbonat. Es erwies sich weiterhin nicht als nötig, daß die Kieselsäure mit dem Eisenhydroxyd gemeinsam ausgefällt wurde. Einem reinen Eisen-Gel wurde nach der Ausscheidung unter den verschiedensten Bedingungen, z. B. vor und nach dem Waschen, in der Kälte und in der Wärme eine sehr verdünnte Kaliumsilicatlösung angeboten und das Gel dann wie sonst behandelt. Auch hier zeigte sich die

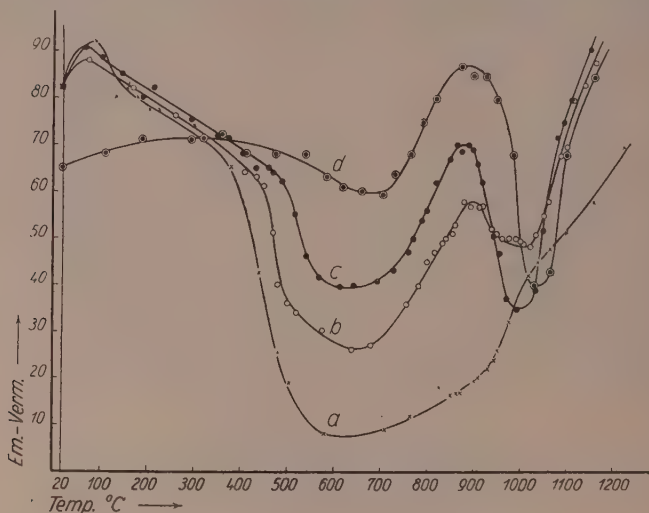


Abb. 4. a) Reines Eisenhydroxyd, b) dasselbe Präparat unter der Fällungsflüssigkeit mit Kaliumsilicat versetzt und dann gewaschen, c) erst nach dem Waschen des öfteren mit kaliumsilicathaltigem Wasser aufgerührt, d) nach dem Waschen unter kaliumsilicathaltigem Wasser auf dem Wasserbade gealtert.

Auflockerung, während ein nicht mit Kieselsäureionen in Berührung gekommener Teil des Gels eine flache Emaniervermögenskurve zwischen 700° und 950° aufwies (Abb. 4, Kurve a bis d).

Wird ein kieselensäurefrei gefälltes Eisenhydroxyd in ausgekochten Jenaer Bechergläsern unter Wasser auf dem Wasserbad gealtert, so wird das Anfangsemaniervermögen infolge der durch das Altern bedingten Kristallisation stark herabgesetzt. Ein Auflockerungseffekt ist hier nicht zu bemerken; im Gegensatz zu dem in der vorigen Mitteilung Gesagten, wo eine Vorsichtsmaßregel wie das vorherige Auskochen der Geräte nicht angewendet worden war (Abb. 5, Kurve a).

Die damals beschriebenen, durch Altern unter heißem Wasser hervorgerufenen Auflockerungen, sind sicher auf aus dem Glase während der Alterung herausgelöste Kieselsäure zurückzuführen. Ebenso erklären sich geringe Unstetigkeiten im Kurvenverlauf um 900° , die manchmal bei Eisenoxiden auftreten, die ihren Herstellungsbedingungen nach keine Auflockerung zeigen sollten. Es ist in diesen Fällen aus dem Waschwasser Kieselsäure aufgenommen worden. Als Waschwasser wurde nämlich destilliertes Wasser aus großen Glas-

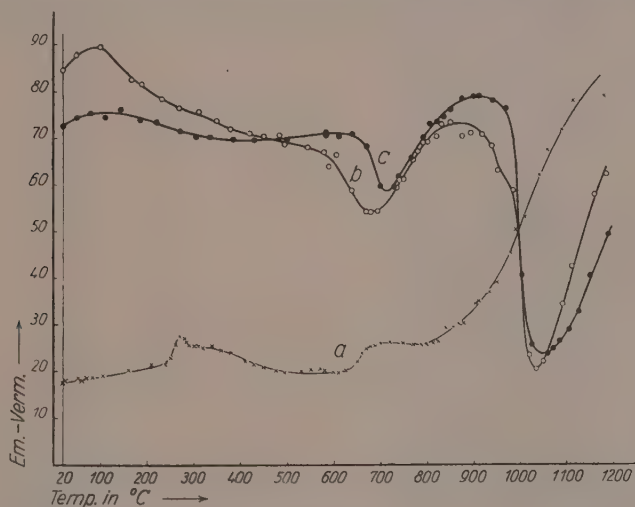


Abb. 5. a) Reines Eisenhydroxyd unter Wasser auf dem Wasserbade gealtert, b) stark kieselsäurehaltiges Eisenhydroxyd (Eisenoxyd: Siliciumdioxid = 100 : 22), c) dasselbe Präparat auf dem Wasserbade gealtert.

ballons genommen, die je nach ihrer Beschaffenheit mehr oder weniger Kieselsäure abgeben können. Zum Schluß sei erwähnt, daß selbst getrocknete Gele in der Lage sind, aus einer $1/1000$ norm. Kaliumsilicatlösung noch Kieselsäure zu adsorbieren und die dann den Effekt stark zeigen. Mit gewöhnlichem destilliertem Wasser geschüttelt, zeigen diese Gele nur eine ganz geringe Veränderung des Kurvenverlaufes.

Vergleicht man die Kurven der Abb. 2 miteinander, so sieht man, daß mit steigender Kieselsäurekonzentration das Emaniervermögen nach dem Verglimmen höher liegt. Außerdem verschiebt sich mit höherem Kieselsäuregehalt die Verglimmtemperatur nach oben. Das

weniger tiefe Absinken des Emaniervermögens nach dem Verglimmen läßt darauf schließen, daß mit wachsender Kieselsäuremenge, sobald überhaupt Kristallbildung auftritt, sehr kleine Eisenoxyd-kristallite von Siliciumdioxid umgeben, entstehen. Die Verschiebung der Verglimmtemperatur nach oben zeigt, daß die Kieselsäure der Rekristallisation des Eisenhydroxyds, wie bekannt¹⁾, einen Widerstand entgegensetzt, eine Tatsache, die sich auch beim Altern derartiger, stark kieselsäurehaltiger Präparate unter heißem Wasser zeigt, wodurch das Kurvenbild so gut wie gar nicht verändert wird (Abb. 5. Kurve b und c).

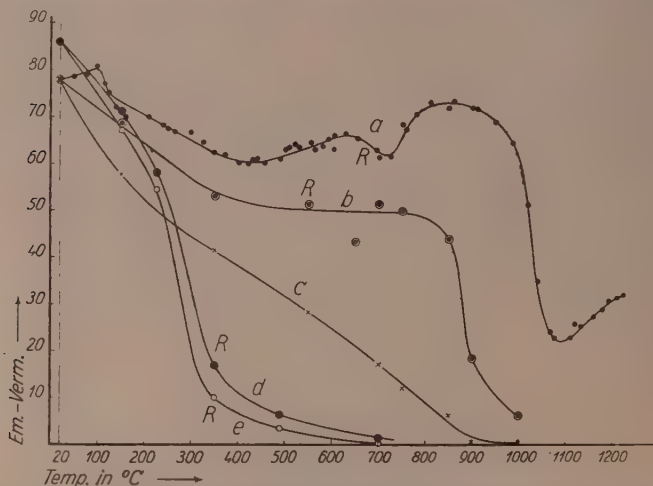


Abb. 6. a) Stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd fortlaufend erhitzt, b) sich bei isothermer Erhitzung einstellende Emaniervermögenswerte, c) nach isothermer Erhitzung gemessene Zimmertemperaturwerte des Emaniervermögens, d) und e) entsprechende Kurven bei einem reinen Eisenoxyd. Bei den mit *R* gekennzeichneten Temperaturen waren die ersten Röntgeninterferenzen festzustellen.

Zur Ergänzung der durch die fortlaufend erhitzten Präparate gewonnenen Ergebnisse wurden ein reines und ein stark kieselsäurehaltiges Präparat jeweils auf verschiedene Temperaturen bis zur Emaniervermögenskonstanz erhitzt, damit sich der für diese Temperatur charakteristische Ordnungszustand einstellen konnte²⁾. Darauf wurden dann sowohl das sich bei dieser Temperatur einstellende Emaniervermögen als auch das nach dem Abkühlen bei Zimmertemperatur

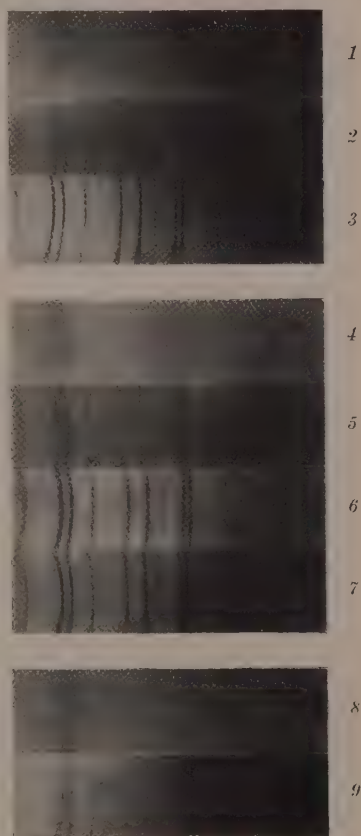
¹⁾ R. FRICKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **71** (1938) 128.
²⁾ K. E. ZIMENS, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 179 bis 220.

²⁾ S. FLÜGGE und

bestimmt. Die erhaltenen Meßwerte sind in Abb. 6, Kurve b bis e verwertet. Man sieht, daß bei dem reinen Eisenoxyd die Kristallisation schon bei 350° weitgehend vorgeschritten ist und sich mit steigender Temperatur an den Emaniervermögenswerten bei Zimmertemperatur nur noch wenig ändert. Das siliciumdioxydhaltige Eisenoxyd hingegen rekristallisiert sehr schwer; das Zimmertemperatur-Emaniervermögen verringert sich langsam und hat erst bei 800° den gleichen Wert erreicht, den das reine Oxyd schon bei 360° zeigt.

Die durch diese Versuche gefundenen Resultate ließen allein

Abb. 7. Aufnahme 1 reines Eisenoxyd schnell auf 225° erhitzt. Aufnahme 2 reines Eisenoxyd schnell auf 350° erhitzt. Aufnahme 3 reines Eisenoxyd schnell auf 700° erhitzt. Aufnahme 4 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd schnell auf 550° erhitzt. Aufnahme 5 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd schnell auf 650° erhitzt. Aufnahme 6 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd schnell auf 950° erhitzt. Aufnahme 7 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd schnell auf 1000° erhitzt. Aufnahme 8 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd bis zur Emaniervermögenskonstanz auf 490° erhitzt. Aufnahme 9 stark kieselsäurehaltiges Eisenoxyd bis zur Emaniervermögenskonstanz auf 550° erhitzt.



noch keine Aussagen darüber zu, in welcher Weise das Siliciumdioxyd die Rekristallisation des Eisenoxyds beeinflusst, d. h. ob es nur das Verglimmen verzögert oder ob es noch zusätzlich, nach eingetretener Rekristallisation, eine weitere Teilchenvergrößerung verhindert. Aus diesem Grunde wurden beide Präparate röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse, die nur qualitativ ausgewertet wurden, stimmen, wie Abb. 7 zeigt, gut mit dem vorher Gesagten überein. Das reine Eisen-

oxyd gibt schon nach kurzem Erhitzen auf 350° scharfe Interferenzen, die in gleicher Schärfe bei dem kieselsäurehaltigen erst bei 650° auftreten. Nach dem Erhitzen bis zur EV-Konstanz ließen sich die ersten deutlichen Linien bei dem durch Siliciumdioxid verunreinigten Eisenoxyd erst bei 550° feststellen. Die Temperaturen, bei denen zum ersten Male Röntgeninterferenzen auftreten, sind in Abb. 6 mit *R* gekennzeichnet. Aus diesen Ergebnissen läßt sich erkennen, wie die Kieselsäure den Vorgang der Rekristallisation beim Eisenoxyd beeinflußt. Einmal wirkt sie in größeren Konzentrationen verzögernd auf ihr Einsetzen, zum anderen verhindert sie, wie die hohen Emanierwerte bei höheren Temperaturen zeigen, ein Zusammenwachsen der gebildeten Kristallite. Der starke Abfall des Emaniervermögens sowohl bei fortlaufend als auch bei bis zur EV-Konstanz erhitztem kieselsäurehaltigem Präparat macht sich in den Röntgenbildern nicht bemerkbar (siehe Abb. 7, Bild 6 und 7). Jedenfalls ist eine plötzliche Verschärfung oder Veränderung in den Linien nicht zu beobachten. Soweit es die qualitative Betrachtung zu zeigen scheint, tritt vielmehr eine kontinuierliche Verringerung der Linienbreite zwischen 600° und 1000° auf, die wohl ihren Grund in der Gitterausheilung der Eisenoxydkristallite hat. Der plötzliche Abfall des Emaniervermögens, der bei siliciumdioxidhaltigen Eisenoxyden bei Temperaturen um 900° auftritt, beruht zum Teil darauf, daß die der Vereinigung der Eisenoxydkristallite zu größeren Einheiten, als den durch die Röntgenbilder erfaßbaren, entgegenstehende Wirkung der Kieselsäure überwunden wird. Gleichzeitig tritt bei diesem Vorgang eine Veränderung in den Eigenschaften der Kieselsäure auf, die ebenfalls eine Verringerung des Emaniervermögens zur Folge hat (vgl. später). Diese Teilchenvergrößerung ist, wie man bei den Präparaten mit hohen Gehalten an Kieselsäure erkennen kann, nicht etwa ein verspätet einsetzendes Verglimmen, denn dieses tritt in der Kurve bei 650° noch deutlich, wenn auch schwach in Erscheinung. Außerdem treten bei dieser Temperatur, genau wie bei dem reinen Eisenoxyd nach dem Verglimmen bei 350° , die ersten Röntgeninterferenzen schärferer Art auf. Es erscheint unwahrscheinlich, daß eine Reaktion zwischen Eisenoxyd und Kieselsäure die Ursache für das Absinken des Emaniervermögens darstellt; denn es zeigt die Erhitzungskurve eines Gemenges von emanierendem Eisenoxyd und Kieselsäurehydrat nicht die geringsten Abweichungen von der Kurve des reinen Eisenoxyds¹⁾.

¹⁾ Vgl. auch I. A. HEDVALL, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe. S. 212ff.

Die Erklärung für den sogenannten Auflockerungseffekt ergibt sich jetzt aus dem Vergleich des Verhaltens des reinen Eisenoxyds mit dem des stark kieselsäurehaltigen. Das nicht verunreinigte Oxyd rekristallisiert beim Verglimmen um 350° und die mit steigender Temperatur fortschreitende Teilchenvergrößerung macht sich nicht mehr im Verlauf der Kurve bemerkbar, da gleichzeitig durch die höhere Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit steigt. Beide Effekte gleichen sich aus, und die Kurve verläuft annähernd parallel zur Abszisse, bis die bei 960° deutlich in Erscheinung tretende Gitterauflockerung eine Gitterdiffusion möglich macht. Diese hat dann den Anstieg des Emaniervermögens zur Folge. Die auf verschiedene Temperaturen über die Verglimmtemperatur hinaus erhitzten Präparate zeigen alle bei Zimmertemperatur ein sehr kleines Emaniervermögen, weil die durch Diffusion und Rückstoß entweichende Emanationsmenge sehr gering ist. Aber auch das Emaniervermögen bei fortlaufender Erhitzung ist recht niedrig (siehe Abb. 1, Kurve b).

Anders die stark siliciumdioxidgehaltigen Präparate. Hier ist das Verglimmen bis zu Temperaturen von 650° hinausgezögert. Das Emaniervermögen verändert sich gegenüber dem Anfangsemaniervermögen beim fortlaufenden Erhitzen bis zu dieser Temperatur und auch darüber hinaus bis zum Absinken um 900° nur wenig. Die Zimmertemperaturkurve zeigt zwar einen stetigen Abfall, aber die Werte des Emaniervermögens sind, verglichen mit denen des auf gleiche Temperatur erhitzten reinen Eisenoxyds, sehr hoch. Auch hier ist der Grund dafür, daß bei fortlaufendem Erhitzen das Emaniervermögen so hoch ist, darin zu suchen, daß mit steigender Temperatur die Diffusion der Emanation begünstigt wird. Die sich bei der Rekristallisation bildenden Eisenoxydkristallite umgeben sich mit einer Siliciumdioxidschicht, in der die Emanation bei höheren Temperaturen leicht diffundieren kann. Gleichzeitig wirkt diese Schicht als Bremssubstanz im Sinne der von FLÜGGE und ZIMENS¹⁾ entwickelten Vorstellungen für die durch Rückstoß entweichenden Emanationsatome, wodurch das Emaniervermögen ebenfalls erhöht wird. Außerdem wird bei dem Rekristallisationsprozeß während des Verglimmens das vorhandene Radiothor an die Kristallgrenzen des Eisenoxyds gedrängt und damit in der Kieselsäure angereichert. Eine bisher unveröffentlichte Erhitzungskurve von Kieselsäurehydrat, die mir

¹⁾ S. FLÜGGE und K. E. ZIMENS, loc. cit.

liebenswürdigerweise von Herrn SEELMANN-EGGEBERT zur Verfügung gestellt wurde, zeigt, daß das Emaniervermögen der Kieselsäure bei den in Frage kommenden Temperaturen sehr hoch ist und etwa 50 bis 60% beträgt (Abb. 8).

So erklärt sich die Tatsache, daß trotz Rekristallisation des Eisenoxys die Emaniervermögenswerte so beträchtlich sein können, damit, daß sich die Eigenschaften des Siliciumdioxys, soweit sie das Emaniervermögen betreffen, denen des Eisenoxys überlagern. Bei Temperaturen, bei denen das Absinken des Emaniervermögens erfolgt.

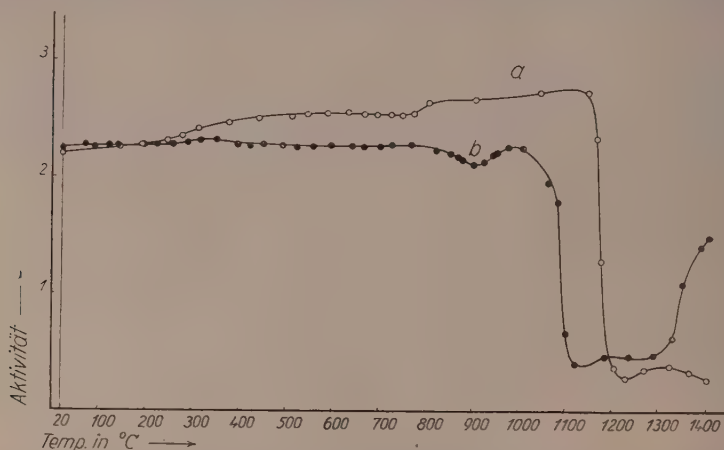


Abb. 8. a) Aktivitätskurve (Anfangsemaniervermögen etwa 50%) von reinem Siliciumdioxid, b) Siliciumdioxid mit wenig Eisenoxyd (Eisendioxid:Siliciumdioxid=8:100).

muß nun eine Veränderung in den Eigenschaften der Kieselsäure vor sich gehen, die diesen EV-Abfall zur Folge hat. Die Kieselsäure muß entweder ihre diffusionserleichternde Wirkung verlieren oder aus den Zwischenräumen zwischen den Eisenoxyd-kristalliten verdrängt werden. Vielleicht finden beide Vorgänge statt. Es scheint daher denkbar, daß das Absinken des Emaniervermögens einem Rekristallisationsprozeß des Siliciumdioxys zuzuschreiben ist, wobei das Eisenoxyd die Rolle eines Mineralisators spielt. Reine Kieselsäure zeigt, fortlaufend erhitzt, auch noch um 900° ein Emaniervermögen von etwa 50%, ohne daß sich wesentliche Unstetigkeiten zeigen. Erst sehr viel später, bei 1150°, fällt die Erhitzungskurve des Silicium-

dioxyds plötzlich sehr stark ab. Dieser Abfall tritt 100° früher ein, wenn die Kieselsäure zusammen mit einer geringen Menge Eisenhydroxyd ausgefällt wurde (Abb. 8, Kurve b). Bei höheren Eisenoxydgehalten wird dieser Abfall offensichtlich zu immer niedrigeren Temperaturen verschoben (vgl. Abb. 5 und Abb. 2).

Die Kieselsäurepräparate wurden durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in Wasser und Abstumpfen der entstehenden Salzsäure mit Ammoniak gewonnen.

Nach Betrachtung der beiden Extremfälle beim Eisenoxyd (Abb. 2, Kurve a und b) und der des reinen Siliciumdioxyds läßt sich nun der früher als Auflockerung bezeichnete Effekt verstehen. Es handelt sich hier um Präparate, deren Kieselsäuregehalt von solcher Größe ist, daß auf 100 Moleküle Eisenoxyd 2 bis 4 Moleküle Siliciumdioxyd kommen. Hier hält nach erfolgtem Verglimmen die Kieselsäure das Teilchenwachstum von einer gewissen Größe an auf und erleichtert weiterhin die Diffusion der entstehenden Emanation. Dadurch bleibt das Emaniervermögen gegenüber reinem Eisenoxyd etwas erhöht. Von den Temperaturen an, wo ein weiteres Zusammensintern in seiner Wirkung auf das Emaniervermögen von der mit der Temperatur ansteigenden Diffusionswirkung übertroffen wird, steigt das Emaniervermögen an. Bei dem um 850° einsetzenden Absinken des Emaniervermögens scheint die Wachstumshemmung beim Eisenoxyd wieder aufgehoben zu sein. Gleichzeitig verliert bei diesen Temperaturen anscheinend die Kieselsäure die Eigenschaft, die Diffusion zu begünstigen, indem sie selbst kristallin wird. Ein geringer Kieselsäuregehalt täuscht also eine Auflockerung im Eisen(III)oxyd vor, weil die anfängliche Rekristallisation bei 450° zwar teilweise vonstatten geht und das Emaniervermögen absinken läßt; dann aber übertreffen die Emaniervermögenswerte der Kieselsäure die des Eisenoxyds und aus der aus beiden resultierenden Kurve folgt das hohe Emaniervermögen bei der „Auflockerung“. An dieser Stelle sei noch hinzugefügt, daß auch andere Fremdsubstanzen ähnliche Effekte hervorrufen, die aber nicht genauer verfolgt wurden. So zeigen durch Titanhydroxyd oder Phosphorsäure verunreinigte Eisenoxyde ebenfalls Unstetigkeiten in ihrem EV-Kurvenverlauf.

Nachträgliche Erzeugung einer Unstetigkeit an reinen Eisenoxyden.

Wenn die Ursache für den oben beschriebenen Effekt bei Eisenoxiden in der ersten Mitteilung nicht in Richtung einer Verun-

reinigung gesucht wurde, dann hatte dies seinen Hauptgrund in der Tatsache, daß es gelang, Oxyden, die keinerlei Unstetigkeiten in ihren Erhitzungskurven aufwiesen, diese nachträglich zu induzieren, indem man sie im feuchten Gasstrom vorerhitzte. Diese Versuche wurden nochmals auf das sorgfältigste wiederholt und ließen sich immer reproduzieren. Ein 72 Stunden im feuchten Gasstrom auf 450° erhitztes Eisenoxyd zeigte nach dieser Vorbehandlung eine deutliche Unstetigkeit. Die Extreme lagen hier bei verschiedenen Präparaten nicht immer bei gleichen Temperaturen. Auch die Höhe der Maxima schwankte stark. Das Kurvenbild glich aber völlig dem eines durch Kieselsäure verunreinigten Oxyds¹⁾. Längere Zeit unter Wasser aufbewahrte Eisengele verändern sich ebenfalls in der angegebenen Weise. Schon damals wurde mitgeteilt, daß bei Thoriumhydroxyd unter gleichen Bedingungen — Erhitzen in feuchter Atmosphäre — ein ähnlicher Effekt zu erzielen war. Gleichzeitig ließen sich nach Erhitzen auf 375° in feuchtem Gasstrom Röntgeninterferenzen feststellen, die beim Erhitzen im Trocknen ausblieben. Die Gegenwart von Wasserdampf begünstigt also das Auftreten von Kristallkeimen und damit das Kristallwachstum. Beim Erhitzen in feuchter Atmosphäre setzt also eine Kristallisation ausgehend von vielen Kristallkeimen ein, und damit entsteht ein Gefüge aus kleinsten Kristalliten, die bei der herrschenden Temperatur nicht weiter zu verwachsen scheinen, so daß eine weitere Teilchenvergrößerung nicht mehr eintritt. Dieser Zustand bleibt beim Abkühlen erhalten und erst beim Erhitzen über die Vorbehandlungstemperatur hinaus fließen diese Kristallite zu größeren Einheiten zusammen, wobei das Emaniervermögen sinkt.

Es ist denkbar, daß ähnliche Verhältnisse auch beim Eisenoxyd vorliegen. Allerdings liegen die Dinge hier insofern etwas anders, als in jedem Fall, also gleichgültig ob feucht oder trocken vorerhitzt, eine röntgenkristalline Substanz vorliegt. Vielleicht ist hier die Erklärung auch im Auftauen einer Fehlordnung anzunehmen, wie sie FLÜGGE und ZIMENS²⁾ dargelegt haben. Es handelt sich bei dem eben noch einmal beschriebenen Effekt um etwas in seinen Ursachen grundsätzlich anderes, als bei dem durch die Verunreinigung mit Kieselsäure bedingten.

1) H. GÖTTE, *loc. cit.*

2) S. FLÜGGE und K. E. ZIMENS, *loc. cit.*

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 110: Stickstoffkörper XVII (Thioacetamid und Thioharnstoff).

Von

K. W. F. Kohlrausch und J. Wagner.

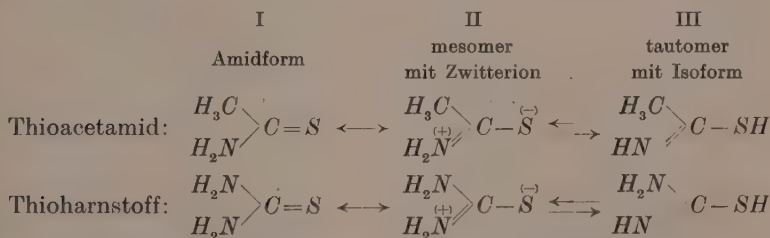
(201. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 39.)

Es werden die RAMAN-Spektren von kristallisiertem Thioacetamid und Thioharnstoff sowie von sechs Methylderivaten des letzteren mitgeteilt. Aus dem Fehlen von *SH*-Frequenzen in den Thioamiden wird das Nichtvorliegen der Isoformen vom Typus $R \cdot C(:NH) \cdot SH$ gefolgert. Eine kräftige $C:N$ -Frequenz wird nur im *NNN'S*-Tetramethylisothioharnstoff mit fixierter $C:N$ -Bindung gefunden. Durch vergleichende Betrachtungen und Modellrechnungen wird es wahrscheinlich gemacht, daß kristallisches Thioacetamid Amidstruktur hat, während kristallisierter Thioharnstoff in der ausgeglichenen Zwitterionenform vorliegen dürfte.

Für Thioacetamid und Thioharnstoff stehen, wenn man von älteren Formulierungen mit fünfwertigem Stickstoff absieht, die folgenden Strukturen zur Diskussion:



Es handelt sich also um ein ganz ähnliches Problem wie bei den Säureamiden [vgl. Mitteilung 104¹⁾ und 105²⁾], nur daß hier die große Rolle, die dort die Assoziation spielt, vermutlich in Wegfall kommt. Für den Spektroskopiker bietet die Untersuchung der Thiokörper überdies den Vorteil, daß bei ihnen die Isoform leicht erkennbar sein muß; denn zum Unterschied gegen die *OH*-Bindung im Imidohydrin liefert die *SH*-Bindung eine kräftige RAMAN-Linie, die

¹⁾ A. W. REITZ und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 339.

²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 355.

so wie in den strukturverwandten Thiosäuren $R \cdot CO \cdot SH$ [z. B.: $\Delta\nu = 2568$ (5b) für $R = CH_3$ oder $\Delta\nu = 2569$ (6b) für $R = C_2H_5$, vgl. Mitteilung 37¹⁾] bei 2570 cm^{-1} zu erwarten ist.

An bisherigen Untersuchungen über das RAMAN-Spektrum der Thioamide liegen unseres Wissens nur die Beobachtungen von EDSALL²⁾ vor; sie beziehen sich aber auf wässrige Lösungen, die sich als sehr lichtempfindlich erwiesen. Die Ergebnisse sind daher unvollständig, und auch in einigen Belangen verschieden von den hier im Anhang mitgeteilten. EDSALL fand:

Thioacetamid: 722(4) 1044(1) 1431($1\frac{1}{2}$ b) 1492($1\frac{1}{2}$ b) 2921(1b).
 Thioharnstoff: 418(0) 487(1) 732(6) 1099(4b) 1406(1sb) 1628($1\frac{1}{2}$ sb).

Wir haben die RAMAN-Spektren aufgenommen von Thioacetamid, Thioharnstoff, *N*-Methyl-, *NN*-Dimethyl-, *NN'*-Dimethyl-, *NNN'*-Trimethyl-, *NNN'N'*-Tetramethyl-thioharnstoff sowie von *NNN'S*-Tetramethyl-isothioharnstoff; die letztgenannte Substanz ist flüssig, bei allen anderen wurde am Kristallpulver spektroskopiert unter Verwendung der beiden im hiesigen Institut in Betrieb befindlichen Festkörperapparaturen. Thioharnstoff war ein Kahlbaumsches Präparat, alle anderen stammen von der Firma Heyl (vormals Fraenkel-Landau) mit Ausnahme des asymmetrisch dimethylierten Thioharnstoffes, der von Herrn Dr. L. KAHOVEC dargestellt wurde; wir sind ihm hierfür sowie für die Reinigung der käuflichen Präparate zu Dank verpflichtet. Im Anhang sind die Versuchsergebnisse zahlenmäßig zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse.

Einen vergleichenden Überblick über die RAMAN-Spektren der hier bearbeiteten Thioamide gestattet Abb. 1. Man entnimmt ihr die folgenden Feststellungen.

Erstens: In keinem der Spektren Nr. 1 bis 6 konnte auch nur eine Spur einer *SH*-Frequenz $\Delta\nu = 2570$ nachgewiesen werden. Daraus folgt, daß in den zugehörigen Molekülen die Isoform III, wenn überhaupt, nur in einem die spektrale Empfindlichkeit unterschreitenden Prozentsatz vorhanden sein kann. Wir schätzen, daß 2%, Isoform sich noch bemerkbar machen würden.

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 176. ²⁾ J. T. EDSALL, J. physic. Chem. **41** (1937) 133.

Zweitens: Bezieht man sich auf die primären bzw. sekundären aliphatischen Amine als Normalfälle, dann sind die Normalwerte der NH -Valenzfrequenzen:

für die Gruppe NH_2 in $R \cdot NH_2$ $\Delta\nu = 3316$ (4) und 3372 (2)

für die Gruppe NH in $R \cdot NH \cdot R'$ $\Delta\nu = 3333$.

Somit sind mindestens in den Molekülen Nr. 1, 4 und 6, die jeweils nur eine NH_2 - oder NH -Gruppe aufweisen (keine Störung durch Koppelung mit anderen NH -Gruppen), die zugehörigen Frequenzen 3085 (4b) und 3278 (3b) in Nr. 1, bzw. 3165 (1) und 3365 (2) in Nr. 4, bzw. 3268 (8) in Nr. 6 als abnormal zu bezeichnen. Da aber von

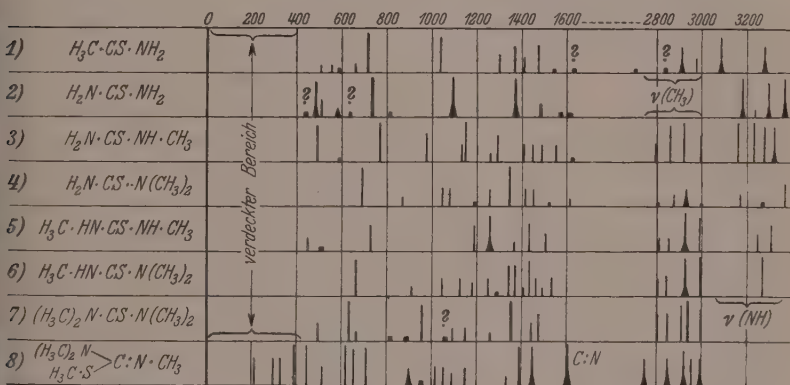


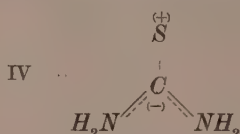
Abb. 1. Die RAMAN-Spektren von Thioacetamid Nr. 1, Thioharnstoff Nr. 2 und methylierten Thioharnstoffen Nr. 3 bis 8; Nr. 1 bis 7 Kristallpulver, Nr. 8 Flüssigkeit.

anderer Seite¹⁾ gezeigt wurde, daß die NH -Frequenzen in ein und demselben Ammoniumsalz je nach Temperatur und Kristallform sehr verschiedene Werte annehmen können, ist es fraglich, ob man aus den hier nur an Kristallpulvern beobachteten Abweichungen, den üblichen Schluß auf Ionisierung der Aminogruppen ziehen darf.

Drittens: Im Molekül Nr. 8 ist die $C:N$ -Bindung fixiert; nur dieses Spektrum weist eine kräftige $C:N$ -Frequenz $\Delta\nu = 1612$ (7b) auf. In allen anderen Spektren konnten entweder gar keine (Nr. 5, 6 und wahrscheinlich auch Nr. 1) oder nur sehr schwache Linien um 1620 beobachtet werden.

¹⁾ H. VOLKRINGER, M. und R. FREYMAN, C. R. Acad. Sci. Paris **208** (1939) 1005.

Aus diesen drei Feststellungen folgern wir also, daß im Molekül Nr. 1 und 2 weder die Isoform, noch eine Form mit normaler $N:C$ -Bindung vorliegt. Somit müßte im Thioacetamid die Mesomerie zugunsten der Amidform I verschoben sein. Für den Thioharnstoff (ebenso wie für seine Methylderivate Nr. 3 bis 7) verbleiben noch zwei Möglichkeiten: Entweder die Amidform I oder die symmetrische zwitterionische Form IV, in der ebenfalls beide NH_2 -Gruppen gleichberechtigt sind:



Aus der Ähnlichkeit der Spektren der beiden Thiokörper Nr. 1 und 2 in Abb. 1 könnte man geneigt sein zu schließen, daß auch Thioharnstoff in der Amidform vorliegt, zumal eine kräftige Linie bei 1100 auftritt, genau an jener Stelle, an der im Thiophosgen¹⁾ $Cl_2C:S$ die $C:S$ -Frequenz gefunden wurde. Andererseits folgert EDSALL (loc. cit.) aus dem „exakt gleichen Typus“ der Spektren von Harnstoff und Thioharnstoff auch auf gleichen Bau (Zwitterionen IV)

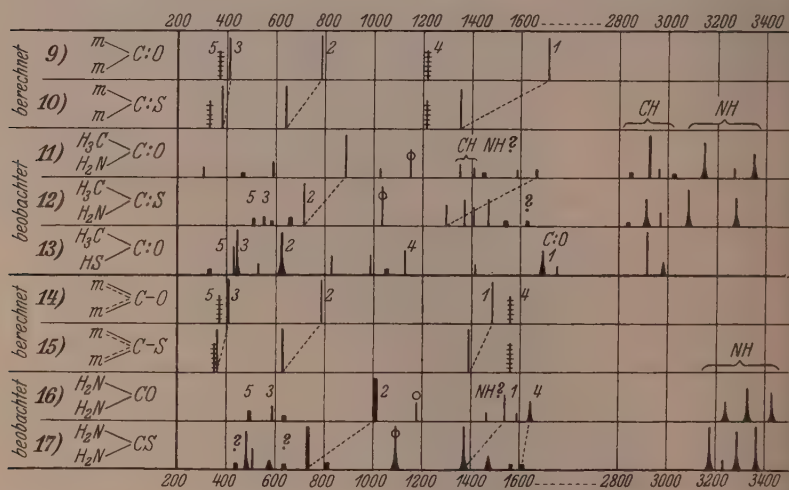


Abb. 2. Modell- und Molekülspektren für die Übergänge Acetamid \rightarrow Thioacetamid und Harnstoff \rightarrow Thioharnstoff.

¹⁾ H. W. THOMPSON, J. chem. Physics 6 (1938) 748.

der Moleküle. Wie schwierig aber solche Entscheidungen sind, möchten wir an Hand der Abb. 2 zeigen, in der wir auf die einschlägigen Verhältnisse etwas näher eingehen.

Wir gehen von der Annahme aus, daß in Acetamid und Thioacetamid die Amidform, in Harnstoff und Thioharnstoff die ausgeglichene Zwitterionenform realisiert sei. Wir vergleichen die beobachteten spektralen Übergänge von Nr. 11 nach Nr. 12 und von Nr. 16 nach Nr. 17 mit der Erwartung, die wir uns durch Berechnung der Übergänge für passende Modelle verschaffen. Die Rechnung liefert nur die Frequenzen der ebenen Kettenschwingungen; Frequenzgleichungen für ein Valenzkraftsystem in S.R.E. II, S. 68¹⁾. Als Molekülkonstante wurden unter Gleichsetzung von s_1 und s_2 verwendet:

	m_2	$M(C)$	m_1	2α	$f_2(Cm)$	$f_1(CX)$	d_1	d_2
Modell 9:	15	12	$O=16$	110°	4·45	$C:O=10$	0·384	$0\cdot25\cdot10^5$
„ 10:	15	12	$S=32$	110°	4·45	$C:S=5\cdot65$	0·384	$0\cdot25\cdot10^5$
„ 14:	15	12	$O=16$	110°	7·64	$C\cdot O=4\cdot45$	0·384	$0\cdot25\cdot10^5$
„ 15:	15	12	$S=32$	110°	7·64	$C\cdot S=3\cdot00$	0·384	$0\cdot25\cdot10^5$

Die zu den totalsymmetrischen Schwingungen gehörigen Frequenzen $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ wurden in Abb. 2 mit größerer Intensität, die depolarisiert zu erwartenden Frequenzen ω_4, ω_5 quergestrichelt eingezeichnet. — Wie man sieht, sind trotz der recht verschiedenen Modelle die Unterschiede in den Spektren 9 und 14 einer-, 10 und 15 andererseits ziemlich gering und betreffen im wesentlichen nur die Frequenz ω_4 , die in den Modellen 9 und 10 niedriger, in den Modellen 14 und 15 höher liegt als ω_1 . Noch geringer aber ist der Unterschied in den Übergängen von 9 nach 10 bzw. von 14 nach 15; und gerade diese Übergänge sind es, die bei solchen Modellrechnungen als das aufschlußreichste anzusehen sind.

Vor dem Vergleich mit den Molekülspektren seien zunächst deren um 1100 gelegenen Linien besprochen, die in Abb. 2 mit \circ gekennzeichnet sind. Wir ordnen sie symmetrischen Deformationsschwingungen der NH_2 -Gruppen zu mit folgender Begründung: Erstens wurden in den Carbaminsäureestern $H_2N\cdot CO\cdot OR$ (Mitteilung 103)²⁾ und Säureamiden $H_2N\cdot CO\cdot R$ (Mitteilung 104, loc. cit.) Linien um

¹⁾ Die dort angegebenen Formeln Nr. 12 enthalten zwei Schreibfehler: In Gleichung (a) ist der Faktor des zweiten Gliedes nicht f/m_2 , sondern f_2/m_2 . In Gleichung (e) ist der letzte Summand in der eckigen Klammer nicht $4 m_2 \sin^2 \alpha/m_1$, sondern $4 m_2 \sin^2 \alpha/M$. ²⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 333.

1100 gefunden, deren Lagenkonstanz auf Zugehörigkeit zur NH -Gruppe verwies. Zweitens findet sich im Hydrazin $H_2N \cdot NH_2$ im gleichen Gebiet eine kräftige Linie, für die eine andere Erklärung gar nicht möglich ist. Drittens fanden OTVOS und EDSALL¹⁾ in wässrigen Lösungen von $CO(NH_2)_2$ und $CO(ND_2)_2$ für die beiden Nachbarlinien:

$CO(NH_2)_2$	1008 (10, polarisiert);	1167 (4, polarisiert)
$CO(ND_2)_2$	890 (5, polarisiert);	997 (6, polarisiert).

Beide Linien gehören somit zur gleichen Rasse: die eine Frequenz ist in $CO(NH_2)_2$ um $r_1 = 1'134$, die andere um $r_2 = 1'170$ höher als in $CO(ND_2)_2$. Wäre die erste eine reine Ketten-, die zweite eine reine NH -Schwingung, dann müßte (überschlagsweise) $r_1 = 1'04$, $r_2 = 1'37$, $r_1 r_2 = 1'42$ sein. Wegen der Gleichrassigkeit und Frequenznähe (Kopplung) wird aber der Schwingungscharakter verwischt, und das beobachtete Produkt $r_1 r_2 = 1'326$ verteilt sich gleichmäßiger auf die Faktoren r_1 und r_2 ; sein hoher Wert besagt aber, daß eine $\delta(NH)$ -Schwingung beteiligt ist.

Denkt man sich diese geringelten Linien sowie die zur Methylgruppe gehörigen Frequenzen 1370 und 1410 aus den Spektren Nr. 11, 12, 16, 17 entfernt, dann kann man an den restlichen Linien recht gut Übergänge herstellen, die den erwarteten der Modellrechnung entsprechen, und kann darin eine Stütze dafür erblicken, daß die Moleküle Nr. 12 und 13 einerseits, Nr. 16 und 17 andererseits von untereinander gleichem Bau sind. Hierin wird man auch dadurch bestärkt, daß das NH -Valenzspektrum in beiden Fällen ganz ähnliche Struktur aufweist. Sicher wird man ferner zugeben, daß der spektrale Typus von Nr. 12 jenem von Nr. 11 weitaus besser entspricht als jenem von Nr. 13, dem es — abgesehen von der nicht eingezeichneten SH -Frequenz 2568 (6b) — ähneln sollte, wenn Thioacetamid die zwitterionische Struktur II hätte.

Allerdings kommt dieser Verträglichkeit des experimentellen Befundes mit der Modellrechnung nur der Charakter eines Wahrscheinlichkeitsbeweises zu. Einerseits ist die Modellrechnung mit Willkür behaftet und verhältnismäßig wenig empfindlich gegen die angenommenen Strukturunterschiede, andererseits ist die getroffene Zuordnung nicht gesichert (fehlende Polarisationsmessungen)²⁾ und erfaßt nicht alle beobachteten Frequenzen.

¹⁾ J. W. OTVOS und J. T. EDSALL, J. chem. Physics 7 (1939) 632. ²⁾ Mit den im Text zitierten Polarisationsmessungen von OTVOS und EDSALL an ge-

Anhang.

Mit F_1 ist jene Festkörperapparatur bezeichnet, die $Hg\ e$ -Erregung und die Aufstrahlungsmethode verwendet; mit F_2 jene, die mit $Hg\ k$ -Erregung und komplementären Filtern arbeitet.

1. Thioacetamid $H_3C \cdot CS \cdot NH_2$ (Heyl, vorm. Fraenkel-Landau). Zweimal mit Aktivkohle unkristallisiert aus absolutem Alkohol. Fp. 114° (Lit. 108°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 394, $t=102$, *Ugd* s., *Sp* m.; F_2 132 bzw. 133, $t=55$ bzw. 96; *Ugd* m., *Sp* s.; $n=33$.

$\Delta\nu=508\ (^{1/2})\ (e)$; $553\ (^{1/2})\ (e)$; $585\ (0)\ (e)$; $660\ (^{1/2})\ (k, e?)$; $716\ (8)\ (k, i, g, f?)$; $1035\ (4)\ (k, f, e)$; $1299\ (2)\ (k, e)$; $1367\ (3)\ (k, e)$; $1402\ (2)\ (k, e)$; $1467\ (3)\ (k, e)$; $1543\ (00)\ (e)$; $1629\ (00?)\ (e)$; $2702\ (0)\ (k, e)$; $2838\ (0?)\ (e)$; $2908\ (3b)\ (k, e)$; $2970\ (1)\ (k, e)$; $3085\ (4b)\ (k, e)$; $3278\ (3b)\ (k, e)$.

2. Thioharnstoff $H_2N \cdot CS \cdot NH_2$ (Kahlbaum). Einmal unkristallisiert aus Alkohol, zweimal aus Wasser mit Aktivkohle. Fp. 175° (Lit. Fp. 172°). Aufnahmen am Kristallpulver F_1 391, $t=80$; F_2 123 bzw. 124, $t=24$ bzw. 48; $n=37$.

$\Delta\nu=438\ (00?)\ (k)$; $483\ (4b)\ (k, e)$; $505\ (2?)\ (k, e)$; $577\ (1, 2b)\ (e)$; $635\ (0)\ (k, e?)$; $735\ (8)\ (k, i, f, e)$; $816\ (00)\ (k, e)$; $1094\ (6b)\ (k, i, f, e)$; $1374\ (6b)\ (k, f, e)$; $1474\ (1b)\ (k, e)$; $1570\ (00)\ (k, e)$; $1617\ (00)\ (k, e)$; $3180\ (6b)\ (k, e)$; $3230\ (1, 2)\ (k, e)$; $3294\ (4b)\ (k, i, e)$; $3371\ (5b)\ (k, i, e)$.

3. *N*-Methylthioharnstoff. $H_3C \cdot HN \cdot CS \cdot NH_2$ (Heyl). Zweimal mit Aktivkohle unkristallisiert aus Alkohol. Fp. 123° (Lit. 119°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 415 bzw. 416, $t=48$; F_2 147 bzw. 151, $t=45$ bzw. 24; $n=43$.

$\Delta\nu=491\ (4)\ (k, e)$; $590\ (00?)\ (e)$; $773\ (6)\ (k, g, f, e)$; $975\ (3)\ (k, f, e)$; $1136\ (2)\ (k)$; $1153\ (5)\ (k, i, f, e)$; $1259\ (1)\ (k, e)$; $1295\ (3)\ (k, e)$; $1403\ (2)\ (k, e)$; $1451\ (2)\ (k, e)$; $1486\ (2)\ (k, e)$; $1549\ (2)\ (k, e)$; $1626\ (1, 2)\ (k, e)$; $2794\ (2)\ (k, e)$; $2861\ (4)\ (k, e)$; $2924\ (7)\ (k, e)$; $2995\ (3)\ (k)$; $3157\ (8)\ (k, e)$; $3233\ (5)\ (k, e)$; $3280\ (4)\ (k, i, e)$; $3323\ (4b)\ (k, i)$.

4. (symm.) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff. $H_3C \cdot HN \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ (Heyl). Einmal aus Äther mit Aktivkohle unkristallisiert. Fp. 62° (Lit. 51° bis 52° ; 61°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 417 bzw. 421 bzw. 422, $t=48$ bzw. 94 bzw. 72, Ergebnis dürrtig; F_2 152 bzw. 153, $t=24$ bzw. 58, Ergebnis besser; $n=25$.

$\Delta\nu=444\ (1)\ (k, e)$; $504\ (0)\ (k)$; $725\ (3)\ (k, i, e)$; $1192\ (3)\ (k, e)$; $1259\ (4b)\ (k, e)$; $1367\ (1, 2)\ (k, e)$; $1438\ (3)\ (k, e)$; $1506\ (2)\ (k, e)$; $2814\ (1)\ (k)$; $2856\ (1)\ (k)$; $2925 \pm 28\ (5\text{ ssb})\ (k, i, e)$; $2995\ (4)\ (k)$; $3247\ (2)\ (k)$; $3310\ (3)\ (k, e)$.

5. (asymm.) *N,N'*-Dimethylthioharnstoff. $(H_3C)_2N \cdot CS \cdot NH_2$; Darstellung: Dimethylammoniumrhodanid (aus wässriger Rhodanwasserstoffsäure und Dimethylaminlösung) wurde etwa 6 Stunden bei 135° bis 150° erhitzt. Darnach

löstem $CO(NH_2)_2$ und $CO(ND_2)_2$, deren angekündigter Diskussion wir nicht vorgreifen wollen, erscheint obige Zuordnung nicht vereinbar: Von den beiden dort an $CO(NH_2)_2$ beobachteten Frequenzen bei 1604 (4b) und 1680 (3b), die anscheinend beide polarisiert sind, wandert eine beim Übergang zu $CO(ND_2)_2$ nach wesentlich tieferen Frequenzen, ist also offenbar der zweiten symmetrischen Deformationsfrequenz zuzuordnen. Wieweit aber die Verhältnisse in Lösung mit jenen im kristallisierten Zustand, wo das Spektrum linienreicher ist, vergleichbar sind, ist noch nicht geklärt.

wurde soviel Wasser zugesetzt, daß in der Kälte alles gelöst bleibt; nach einiger Zeit kristallisiert der asymmetrische Dimethylthioharnstoff aus. Durch Wiederholung der Erhitzung am eingedampften Filtrat konnten noch weitere Mengen erhalten werden. Fp. 163 (Lit. 159°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 429, $t=67$; F_2 156 bzw. 157, $t=54$ bzw. 52; $n=34$.

$\nu=691$ (9) (k, f, e); 870 (1_2) (k, e); 1045 (2) (k, e); 1080 (2) (k, e); 1195 (0) (e); 1259 (2) (k, e); 1345 (5) (k, e); 1414 (2) (k, e); 1452 (2) (k, e); 1522 (0) (k?, e); 1614 (1) (e); 2803 (1_2) (k); 2875 (1) (k, e); 2935 (2b) (k, e); 3002 (00) (k); 3165 (1) (k, e); 3272 (0) (k, e); 3365 (2) (k, i, e).

6. N, N, N'-Trimethylthioharnstoff. $(H_3C)_2N \cdot C \cdot S \cdot NH \cdot CH_3$ (Heyl). Einmal aus absolutem Äther mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 86·5° (Lit. 87°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 418, $t=70$; F_2 154 bzw. 155, $t=50$; $n=38$.

$\nu=666$ (4) (k, i); 904 (1_2) (k, e); 1046 (2) (k, e); 1123 (2) (k, e); 1178 (1) (k, e); 1253 (2) (k, e); 1293 (0) (k, e); 1345 (3) (k, e); 1368 (3) (k, e); 1407 (1) (k); 1434 (4) (k, e); 1462 (2) (k, e); 1493 (1_2) (k); 1535 (2) (k, e); 2806 (2) (k, e); 2845 (2) (k); 2927 (8b) (k, i, e); 2998 (6) (k, i, e); 3268 (8) (k, i, e).

7. N, N, N', S-Tetramethyl-isothioharnstoff. $(H_3C)_2N \cdot C \cdot \begin{matrix} S \cdot CH_3 \\ N \cdot CH_3 \end{matrix}$ (Heyl).

Dreimalige Vakuumdestillation. Kp.₁₂ 70·0° bis 71·0°; Kp.₇₆₀ 176° bis 177·5° (Lit. Kp.₇₆₀ 176°); $n_{D,17}$ 1·5106 (Lit. $n_{D,18}$ 1·5165; $n_{D,22}$ 1·5103). Aufnahmen an der Flüssigkeit: Pl.-Nr. 2954 bzw. 2956. m. F., $t=6$ bzw. 5; Pl. 2955. o. F., $t=21_2$; U_{gd} m., S_p st.; $n=62$.

$\nu=207$ (3) ($\pm e, c$); 295 (3) ($\pm e, +a$); 325 (3) (e); 389 (5) ($\pm e, c$); 443 (5) (k, $-e, c$); 515 (2) (k, e, c); 620 (7) (k, i, f, e, c); 651 (4) (k, i, e); 711 (7) (k, i, e); 900 (2b) (k, e); 960 (0 sb) (e); 1018 (2) (k, e); 1055 (2) (k, e); 1093 (1) (k, e); 1145 (2) (k, e); 1337 (1_2) (k, e); 1396 (7) (k, e); 1447 (5 sb) (k, e); 1612 (7b) (k, f, e); 2752 (3b) (k); 2851 (3b) (k, e); 2925 (4sb) (q, k, i, e); 2956 (3) (q, k); 2998 (3b) (q, μ , k, e).

8. N, N, N', S-Tetramethylthioharnstoff. $(H_3C)_2N \cdot C \cdot S \cdot N(CH_3)_2$ (Heyl). Zweimal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 77 bis 78° (Lit. 73°, 78°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 449, $t=62$; F_2 184, $t=42$; $n=37$.

$\nu=497$ (2) (k); 632 (5) (k, e); 665 (1_2) (k, e); 817 (0) (k, e); 885 (0) (k, e); 955 (4) (k, e); 1058 (1_2) (e); 1094 (1) (k, e); 1146 (1) (k, e); 1262 (1_2) (k, e); 1358 (6) (k, i, f, e); 1440 (2) (k, e); 1474 (3) (k, f, e); 2803 (3) (k); 2852 (3) (k, e); 2910 (4) (k); 2944 (10) (k, i, e); 3000 (4) (k, i, e).

Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins.

III. Das RAMAN-Spektrum des Hydrazins.

Von

J. Goubeau.

(Eingegangen am 7. 12. 39.)

Das RAMAN-Spektrum des flüssigen Hydrazins wurde bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Erregerlinien aufgenommen. Es konnte eine Reihe neuer Linien aufgefunden werden, die zum Teil mit Ultrarotbanden übereinstimmen, zum anderen aber der Assoziation des Hydrazins zugeschrieben werden müssen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Frequenzen, ihrer Lage im Hydrazinhydrat und dessen wässriger Lösung wurde versucht, den Einfluß der Assoziation auf die Schwingungen zu erkennen.

Einleitung.

Eine Neuaufnahme des RAMAN-Spektrums von wasserfreiem Hydrazin war wünschenswert, um für die Festlegung des Molekülmodelles im Zusammenhang mit der Berechnung der Auswahlregeln durch K. SCHÄFER¹⁾ und den Ultrarotmessungen von W. FRESSENIUS und J. KARWEIL²⁾ möglichst genaue Unterlagen zu besitzen. Zum anderen lag ein eigenartiger Befund von L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH³⁾ vor an der Linie 1620 cm^{-1} des Hydrazins, wonach diese nur in Filteraufnahmen mit 4358 Å als Erregerlinie stark zu beobachten ist, während sie mit ungefiltertem Licht von 4047 Å gar nicht und von 4358 Å nur noch schwach erregt wird. Da dieser Befund nur schwer erklärbar ist, so sollte er gleichzeitig überprüft werden. Schließlich bot sich noch die Möglichkeit, den früher an Alkoholen⁴⁾ festgestellten Einfluß der Assoziation auf das RAMAN-Spektrum auch am Hydrazin zu untersuchen.

Experimentelles.

Darstellung und Reinigung des angewandten Hydrazins sind bereits bei W. FRESSENIUS und J. KARWEIL⁵⁾ beschrieben. Es wurde

¹⁾ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 409 (abgekürzt I). ²⁾ W. FRESSENIUS und J. KARWEIL, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 1 (abgekürzt II).

³⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 96.

⁴⁾ J. GOUBEAU, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 45. ⁵⁾ FRESSENIUS und KARWEIL, loc. cit. Herrn Dr. W. FRESSENIUS danke ich auch an dieser Stelle freundlichst für die Überlassung der Hydrazinprobe.

im Vakuum in das ungefähr 8 cm^3 fassende Beobachtungsgefäß destilliert und eingeschmolzen. Während aller ausgeführten Belichtungen, auch denen bei erhöhter Temperatur, zeigte es keinerlei Zersetzungserscheinungen. Da die Frequenzen der stärksten Linien sich vollständig mit den Werten der bisherigen Autoren deckten, so konnte auf Kontrollmessungen an einem zweiten Präparat verzichtet werden.

Die Aufnahmen wurden mit Hilfe der RAMAN-Lampe von C. Zeiß, den zugehörigen Filtern und dem Spektrographen für Physiker mit der Kamera $f = 12\text{ cm}$ ausgeführt. Als vollständig genügende Belichtungszeit erwies sich 2 Stunden, da eine 7stündige Aufnahme keine neuen Linien mehr erbrachte. Bei den Filteraufnahmen mußte ungefähr drei- bis fünfmal länger belichtet werden. Die Ausmessung der Spektren erfolgte erstmalig mit einem ABBE-Komparator. Dieser war mit einer Projektionseinrichtung versehen, die ein bequemes und sicheres Auswerten gestattete. Scharfe Linien lassen sich mit einer Genauigkeit von 0.001 mm ausmessen, was 1 cm^{-1} entspricht. Die Umrechnung auf Wellenzahlen erfolgte mit Hilfe der HARTMANNschen Dispersionsformel, deren Brauchbarkeit an den Spektren von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff erprobt wurde.

Zur Beobachtung der Spektren bei höheren Temperaturen war das Beobachtungsgefäß in der RAMAN-Lampe von einem Heizmantel aus Glas umgeben, der von den Dämpfen von Äther, Chloroform bzw. Wasser durchströmt war. Ein merklicher Lichtverlust war mit dieser Vorrichtung nicht verbunden, so daß auch bei diesen Aufnahmen 2 Stunden Belichtungszeit genügten.

Die Spektren des reinen Hydrazins waren durchweg sehr klar und besaßen wenig Untergrund, weshalb sie sehr gut zu vermessen waren. Dagegen zeigten alle Aufnahmen von Mischungen mit Wasser ziemlich starke Untergründe, die sich auch durch wiederholte Destillationen der Proben nicht entfernen ließen. Eine auffallende Tatsache ist die auch für RAMAN-Spektren große Breite aller Linien von 25 bis 40 cm^{-1} , die bei den sehr schwachen Linien zu großen Meßfehlern Anlaß gab.

Ergebnisse.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Aufnahmen bei Zimmertemperatur unter verschiedenen Anregungsbedingungen mit den Ergebnissen von L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH¹⁾ zusammengestellt.

¹⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit.

Tabelle 1. RAMAN-Frequenzen des Hydrazins bei gewöhnlicher Temperatur unter verschiedenen Anregungsbedingungen.

L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH	Erregung ohne Filter		Erregung mit der Linie 4358 Å		Erregung mit der Linie 4047 Å
	3 Aufnahmen		2 Aufnahmen		1 Aufnahme
	$\frac{1}{2}$, 2, 7 Std.		5, 9 Stunden		12 Stunden
	102	(1)	102	(1)	99 (1)
174 (00)	513	(1)	514	(0)	
583 (00)					
703 (00)	752	(0)	747	(0)	
	807	(2)	797	(1)	800 (0)
876 (4b)	876 \pm 13	(6)	877 \pm 11	(5)	875 (4)
	939	(0)	947	(1)	
	997	(1)	993	(0)	
1108 (5b)	1107 \pm 17	(8)	1107	(7)	1109 (6)
	1192	(1)	1197	(0)	1215 (0)
	1328	(0)	1304	(1)	
1620 (3b)	1616 \pm 21	(5)	1620 \pm 20	(4)	1622 (3)
	2848	(00)			
	2885	(00)			
	2971	(0)			
	2994	(1)			
	3044	(00)			
	3078	(1)			
3181 (10b)	3181	(10)	3184	(3)	3183 (8)
	3238	(6)	3244	(1)	3245 (4)
3263 (7b)	3262	(10)	3270	(3)	3269 (8)
3332 (7b)	3327	(9)	3326	(3)	3331 (7)

Bei den Filteraufnahmen, besonders bei der Erregung mit 4047 Å. fehlen die schwächsten Linien, da trotz der verlängerten Belichtungszeiten nicht die Intensitäten zu erreichen waren, die denen einer zweistündigen Aufnahme ohne Filter entsprachen. Die geringe Intensität der Linien bei 3000 cm^{-1} bei der Erregung mit 4358 Å ist bedingt durch die geringe Empfindlichkeit der verwandten Platten in diesem Spektralbezirk.

Um die Zusammengehörigkeit von RAMAN-Linien und Ultrarotbanden, die vom gasförmigen Hydrazin stammen, mit Sicherheit festzustellen, wurden einige Aufnahmen an flüssigem Hydrazin bei höherer Temperatur ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 2 zusammengestellt sind. Außerdem sind noch die Ergebnisse von zwei Aufnahmen an verdünnten benzolischen Lösungen (ungefähr 5%) von Hydrazin bei 80° wiedergegeben. Da Benzol ein dipolloses Lösungsmittel ist, so darf angenommen werden, daß darin die Hydrazinmoleküle sich in einem Zustand befinden, ähnlich wie im Gas.

Tabelle 2. Schwingungsspektren des Hydrazins unter verschiedenen Temperaturbedingungen.

15° 6 Auf- nahmen	35° 2 Auf- nahmen	60° 2 Auf- nahmen	100° 2 Auf- nahmen	80° benzolische Lösung 2 Auf- nahmen	Ultrarot- banden dampf- förmig
101 (1)	99 (1)	97 (1)	95 (1)		
513 (1)		521 (0)			
749 (0)		744 (0)	761 (00)		
802 (2)		803 (0)			815 (2)
876 (6)	875 (6)	873 (6)	872 (6)		850 (2)
943 (1)	938 (0)	963 (1)	936 (00)		930 (10)
995 (1)	1017 (1)	998 (1)	988 (0)		965 (10)
1108 (8)	1105 (8)	1104 (8)	1100 (8)	1082 (2)	1082 (1)
1199 (0)					1165 (0)
1316 (1) ¹⁾					1282 (3)
1618 (5)	1614 (5)	1616 (5)	1614 (5)		1585 (7)
					2215 (2)
2848 (00)					
2885 (00)					
2971 (0)	2966 (00)		2949 (0)		
2994 (1)	2984 (1)	3010 (00)	2995 (0)		
3044 (00)	3032 (00)				
3078 (1)	3072 (1)	3075 (1)	3085 (1)		
	3121 (1)	3128 (1)	3139 (0)		
3182 (10)	3180 (10)	3183 (10)	3186 (10)		3160 (1)
3241 (6)	3241 (6)	3242 (6)	3248 (6)		3255 (10)
3265 (10)	3266 (10)	3266 (10)	3264 (10)	3284 (2)	3285 (10)
3328 (9)	3332 (9)	3332 (9)	3333 (9)	3363 (2)	3360 (2)

Die Frequenzen der drei aufgefundenen Linien stimmen tatsächlich innerhalb der Fehlergrenze mit den Frequenzen des Ultrarotspektrums überein. Leider decken sich die übrigen starken RAMAN-Linien des Hydrazins mit starken Benzollinien, so daß sie nicht aufgefunden werden konnten.

Zum Studium des Einflusses der Assoziation auf das Spektrum wurden noch einige Spektren von verschiedenen Mischungen von Hydrazin mit Wasser aufgenommen, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Besonders hinzuweisen ist auf die Linie 887 cm^{-1} in den Gemischen von reinem Hydrazin und dessen Hydrat (1:0'33). Diese Linie ist außerordentlich breit, 861 bis 913, besitzt aber keine sym-

¹⁾ Die Linie 1316 cm^{-1} ließ sich nur in Filteraufnahmen eindeutig bestimmen, da $1316(e) = 3085(k)$ und $1316(k) = 1109(i)$ ist. Aus diesem Grunde ist sie in den Aufnahmen bei höheren Temperaturen nicht angegeben, da diese alle ohne Filter ausgeführt wurden.

Tabelle 3.

RAMAN-Spektren verschiedener Mischungen von Hydrazin mit Wasser.

1:0	1:0.33	1:1	1:3 ¹⁾	1:4	1:8	1:16
101 (1)	98 (1)	97 (1)				
	141 (0)	169 (00)				
513 (1)	595 (00)					
749 (0)	723 (00)					
802 (2)	816 (00)					
876 (6)	887 (4)	899 (4)	913 (4)	922 (3 d ²)	948 (2)	
943 (1)	982 (00)	975 (00)		961 (0)		
995 (1)	1034 (00)	1036 (00)		1060 (0)	1092 (00)	
1108 (8)	1111 (6)	1114 (6)	1116 (6)	1117 (5)	1115 (4)	1128 (0)
1199 (0)						
1316 (1)						
1618 (5)	1622 (5)	1624 (4)	1619 (4)	1619 (3)	1624 (2)	1623 (0)
2848 (00)						
2885 (00)						
2971 (0)						
2994 (1)	2987 (00)					
3044 (00)						
3078 (1)	3071 (00)					
	3121 (0)	3121 (00)		3112 (00)		
3182 (10)	$\left\{ \begin{array}{l} 3177 \\ 3201 \end{array} \right\} (8)$	$\left\{ \begin{array}{l} 3183 \\ 3201 \end{array} \right\} (8)$	3209 (3)	3204 (6)	3156 (4)	3180 (2)
3241 (6)	3257 (2)				3214 (4)	3235 (2)
3265 (10)	3277 (10)	3279 (10)	3284 (8)	3287 (8)	$\left\{ \begin{array}{l} 3287 \\ 3301 \end{array} \right\} (8)$	3296 (3)
3328 (9)	3341 (8)	3343 (8)	3349 (6)	3353 (6)	3353 (6)	3356 (3)

metrische Verteilung ihrer Schwärzung um ihren Mittelwert bei 887, sondern zeigt eindeutig eine tiefste Schwärzung bei 898 cm^{-1} . Es hat den Anschein, als würde die Linie des reinen Hydrazins bei 876 und die des reinen Hydrates bei 899 ungestört nebeneinander liegen.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie Tabelle 1 zeigt, konnten eine Reihe von neuen Linien des Hydrazins sichergestellt werden. Dies ist im Hinblick auf eine möglichst genaue Erkenntnis der Molekülstruktur von großer Bedeutung, wie die Auswahlregeln der verschiedenen möglichen Hydrazinmoleküle in I beweisen. Mit Hilfe der Auswahlregeln, des Ultrarotspektrums und des RAMAN-Spektrums konnte in II die windschiefe Form des Hydrazins als die wahrscheinlichste erkannt werden. Wenn wir von der weiter unten noch zu besprechenden Tatsache der im RAMAN-Spektrum überzähligen Linien absehen, so stimmen alle anderen experimentellen Daten vollständig mit diesem Molekülmodell

¹⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit.

überein. Die Identität der Ultrarotbanden des Gases und der RAMAN-Linien der Flüssigkeit wurde eindeutig durch die Verschiebung der RAMAN-Linien bei höherer Temperatur und in benzolischer Lösung bewiesen, die wie Tabelle 2 zeigt, in Richtung auf die Ultrarotbanden liegen, mit Ausnahme der Frequenz 3182 cm^{-1} . Einige andere Abweichungen sind auf Meßfehler beim Bestimmen der Wellenzahlen sehr schwacher Linien zurückzuführen.

Ein besonderes Interesse beansprucht nach den Befunden von L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH¹⁾ die Frequenz 1618 cm^{-1} des Hydrazins, da die Intensität dieser Linie von der Anregungsart abhängig sein soll. Diese schwer erklärbare Tatsache konnte bei den Aufnahmen der vorliegenden Arbeit nicht bestätigt werden. Die Linie 1618 cm^{-1} wurde sowohl in den Filteraufnahmen mit 4358 und 4047 Å als auch in den ungefilterten Aufnahmen in der zu erwartenden Intensität aufgefunden. In den letzteren Aufnahmen war sie von *e*, *k*, *o*, *p* und *q* angeregt. Da sich die Linie zwanglos als Deformationsschwingung der NH_2 -Gruppe deuten läßt, entsprechend der Frequenz 1450 cm^{-1} in Kohlenwasserstoffen, so sind damit auch alle Schlußfolgerungen der beiden Autoren hinfällig. Anlaß zu dieser Täuschung gab die große Nähe von kräftigen Linien, einmal der Quecksilberlinie 4339 Å , zum anderen der starken Linien 3328 (*k*): in der starken Schwärzung der Umgebung dieser Linien ging die Linie 1618 cm^{-1} ganz unter bzw. erschien stark geschwächt. Tatsächlich läßt sich in den von L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH¹⁾ veröffentlichten Photometerkurven eine schwache Andeutung der Linie 1618 (*k*) erkennen, während man bei 1618 (*e*) ziemlich sicher erkennen kann, daß sie in gleicher Intensität vorhanden ist, wie die ungefähr gleich starke Linie 876 cm^{-1} .

An Stelle der 12 RAMAN-Linien, die nach den Auswahlregeln der windschiefen Form des Hydrazins zukommen (I), wurden 20 Linien aufgefunden, wenn wir von der Grundlinienverbreiterung absehen, die bei ungefähr 100 cm^{-1} eine ziemlich scharfe Grenze besitzt. Selbst wenn von den äußerst schwachen Linien (0 und 00) abgesehen wird, bleiben immer noch 14 Linien, gegenüber 12 erlaubten. Fermi-Aufspaltungen, Ober- und Kombinationstöne kommen nicht in Frage. Ebenso sind Verunreinigungen auszuschließen, da die Reinheit des Präparates durch Schmelzpunktsbestimmung sichergestellt ist und da keine der Linien den naheliegendsten Verunreinigungen zugeordnet werden kann.

¹⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit.

Diese überzähligen Linien können zurückgeführt werden auf das gleichzeitige Vorliegen von zwei verschiedenen Molekülformen des Hydrazins oder aber auf Assoziation, indem nicht Einzelmoleküle, sondern Molekülkomplexe vorliegen, wodurch die Zahl der möglichen Schwingungen erhöht wird. Von den beiden Möglichkeiten ist der zweiten der Vorzug einzuräumen, da eine Reihe von Tatsachen für eine starke Assoziation beim Hydrazin spricht, so der hohe Siedepunkt des Hydrazins, der nahezu identisch ist mit dem Siedepunkt des Hydrazinhydrates, eines Doppelmoleküls, die hohe Viskosität, die Molwärme¹⁾ u. a. Demnach wurde nicht das Schwingungsspektrum des freien Hydrazins gemessen, sondern des assoziierten. Damit im Zusammenhang taucht sofort die Frage auf: Wieweit ist das Spektrum durch die bei der Assoziation wirksamen zwischenmolekularen Kräfte bedingt und wieweit lassen sich aus dem gemessenen Spektrum Rückschlüsse auf das Spektrum des freien, ungestörten Hydrazins ziehen?

Nach allen bisher gemachten Erfahrungen äußert sich die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte auf das Schwingungsspektrum in verschiedener Weise. In den meisten Fällen treten Linienverbreiterungen und Frequenzverschiebungen als Folge von geringen Änderungen der Bindekräfte und der Symmetrie auf. Unter besonderen Umständen können jedoch auch tiefgreifende Änderungen in den Bindekräften und Symmetrieeigenschaften eintreten, die dann weitgehende Veränderungen im Spektrum hervorrufen, wie Verschwinden von Linien bzw. Auftreten von neuen Linien²⁾. Würde nun beim Hydrazin durch die Assoziation ein ganz neues Molekül mit stark geändertem Schwingungsspektrum entstehen, so müßte daraus der Schluß gezogen werden, daß das Hydrazinhydrat, also das mit Wassermolekülen assoziierte Hydrazin, wiederum ein ganz anderes Spektrum aufweist als das freie Hydrazin, das mit sich selbst assoziiert ist, da ja in beiden Fällen dann ganz verschiedenartige Molekülkomplexe vorliegen. Die große Ähnlichkeit der Spektren der beiden Stoffe und der nahezu kontinuierliche Übergang zwischen ihnen in den Mischungen, dürfen als sicherer Hinweis angesehen werden, daß das Spektrum des Hydrazins durch zwischenmolekulare Kräfte, die bei der Assoziation wirksam werden, nicht wesentlich geändert wird. Man darf demnach mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit das im

1) A. ECKEN und H. KROME, Z. physik. Chem. (B) 45 (1940) 175.

2) A. SIMON und G. SCHULZE, Z. anorg. allg. Chem. 242 (1939) 313.

Ultrarot und RAMAN-Effekt erhaltene Schwingungsspektrum als das des freien Hydrazins betrachten, von diesem unterschieden durch Frequenzverschiebungen in der Größenordnung von ungefähr 50, höchstens 100 cm^{-1} und durch einige zusätzliche Linien, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen an Wasser, Methylalkohol u. a. Wie die Ultrarotspektren der Ameisen- und Essigsäure bei verschiedenen Temperaturen beweisen, gilt dies auch für stöchiometrisch assoziierte Moleküle, denen wahrscheinlich auch das Hydrazin zuzuordnen ist¹⁾.

Es war nun bei der Zuordnung der Frequenzen zu den verschiedenen Schwingungen des Moleküls zunächst die Aufgabe zu lösen, welche RAMAN-Linien sind durch die Assoziation bedingt. Aufschluß darüber geben vor allem die Stärke der Linien im RAMAN-Effekt und im Ultrarot und die Größe der Frequenz- und Intensitätsänderungen durch Temperaturerhöhung und durch Zumischen von Wasser. Alle Linien, die im RAMAN- und Ultrarotspektrum gleichzeitig mit einer Intensität vom mindestens 1 auftreten, das sind bereits 11, müssen als Grundschwingungen betrachtet werden. Die letzte der 12 möglichen Grundschwingungen wird mit diesen 11 eine geringfügige Änderung der Frequenz und Intensität durch Temperaturänderung und Zumischen von Wasser gemeinsam haben. Nach Tabellen 2 und 3 trifft dies für die Linie 749 cm^{-1} zu. Dadurch erscheint das in II angegebene Zuordnungsschema der Grundschwingungen gesichert, und es bleiben als Linien, die sehr wahrscheinlich durch Assoziation hervorgerufen sind, die Frequenzen 101, 513, 1199, 2848, 2885, 2971, 2994, 3044 und 3078 cm^{-1} .

Die Grundlinienverbreitung 101 cm^{-1} , für alle anisotropen Flüssigkeiten charakteristisch, ist ihrem Ursprung nach unsicher; sie wird entweder Rotationen²⁾ oder Gitterschwingungen der quaskristallinen Flüssigkeit³⁾ zugeschrieben, hängt eng mit dem flüssigen Zustand zusammen und darf nicht als RAMAN-Linie im üblichen Sinn aufgefaßt werden. Der Zusammenhang der Linien 513 cm^{-1} mit der Assoziation ist schon durch die niedrige Frequenz sehr nahe liegend und wird durch ihr Verschwinden bei höherer Temperatur und durch ihre sehr starke Verschiebung beim Übergang zum Hydrat ($+82\text{ cm}^{-1}$) als solche gesichert. Ähnliches gilt auch für die Linie 1199 cm^{-1} und für die Liniengruppe von 2848 bis 3078 cm^{-1} . Diese

1) R. HOFSTADTER und Mitarbeiter, J. chem. Physics 6 (1938) 531, 534.

2) C. S. VENKATESWARAN, Proc. Ind. Acad. Sci. 8 (1938) 448.

3) E. GROSS und M. VUKS, J. Physique Radium 6 (1935) 457; 7 (1936) 113.

letztere ermöglicht einen Einblick in den Mechanismus der Assoziation.

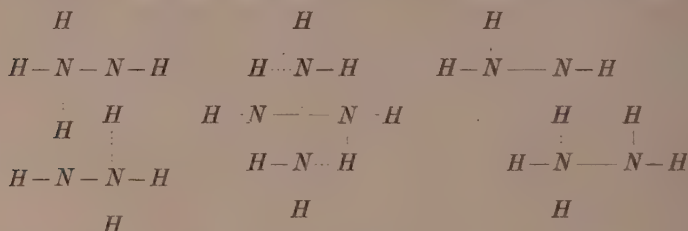
Nach allen bisherigen Erfahrungen ergeben Stickstoffverbindungen Frequenzen im Bereich unter 3100 cm^{-1} , wenn koordinativ vierwertiger Stickstoff vorliegt¹⁾. Daß dies auch für Hydrazinverbindungen gilt, zeigen die in Tabelle 4 wiedergegebenen Spektren des Hydrazinium-chlorids in wässriger Lösung nach J. E. EDSALL²⁾ und des festen Hydrazinium-dichlorids nach R. ANANTHAKRISHNAN³⁾, die dem Spektrum des reinen Hydrazins gegenübergestellt sind.

Tabelle 4. RAMAN-Spektren von Hydrazinverbindungen mit koordinativ vierwertigem Stickstoff.

Hydrazin	Hydrazinium- chlorid in Lösung $[NH_2-NH_3]^+$	Hydrazinium- dichlorid fest $[NH_3-NH_3]Cl_2$
101 (1)		
513 (1)		
749 (0)		
802 (2)		
876 (6)	965 (4)	1024 (10)
943 (1)		
995 (1)		
1108 (8)	1109 (2)	
1199 (0)		
1316 (1)	1274 ($\frac{1}{2}$)	
	1419 (1)	
	1530 ($\frac{1}{2}$)	1519 (3)
1618 (5)	1630 (3)	1594 (1)
		2009 (1)
		2544 (3)
		2610 (2)
	2692 (0)	2660 (1)
		2735 (3)
		2805 (1)
2848 (00) }		2865 (2)
2885 (00) }		2937 (2)
2971 (0) }		2980 (2)
2994 (1) }	2983 (2)	
3044 (00)		3030 (0)
3078 (1)		3075 (0)
3182 (10)		3183 (00)
3241 (6)	3219 (3)	
3265 (10)		
3328 (9)	3309 (1)	

¹⁾ J. E. EDSALL, J. chem. Physics 4 (1936) 1; 5 (1937) 225. M. und R. FREY-MANN, Proc. Ind. Acad. Sci. 8 (1938) 301. ²⁾ J. E. EDSALL, loc. cit. ³⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Ind. Acad. Sci. 5 (1937) 87.

Alle diese zwischen 2000 und 3100 cm^{-1} liegenden Wasserstofffrequenzen des koordinativ vierwertigen Stickstoffes sind diffus und von geringer Intensität, Eigenschaften, die auch die entsprechenden Linien im Spektrum des Hydrazins besitzen, so daß aus diesen Linien auf die Anwesenheit von koordinativ vierwertigem Stickstoff im flüssigen Hydrazin geschlossen werden muß. Dieser läßt sich sehr einfach durch das Vorhandensein von Wasserstoffbindungen zwischen den einzelnen Hydrazinmolekülen erklären, wobei es neben den von W. FRESSENIUS und J. KARWEIL¹⁾ angegebenen Möglichkeiten auch noch die Verknüpfung mittels nur einer Wasserstoffbrücke gibt.



Schematische Andeutung verschiedener Assoziationsmöglichkeiten von Hydrazinmolekülen.

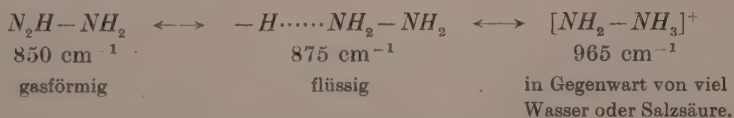
Ob nur eine der möglichen Verknüpfungen vorliegt und welche, das läßt sich aus den wenigen Assoziationslinien nicht ableiten. Die Möglichkeit einer festen Bindung bei der Assoziation ist ja schon durch die große Ähnlichkeit von Hydrazin und Hydrazinhydrat ausgeschlossen. Man darf eher das gleichzeitige Vorkommen aller möglichen Kombinationen annehmen, wobei die schwache Bindung zwischen den einzelnen Molekülen durch die thermische Bewegung dauernd gelöst und wieder anderweitig geknüpft wird, eine Tatsache, die durch die Austauschreaktionen bestätigt wird. Es liegen demnach keine feste Bindungen zwischen den Molekülen vor, sondern eine Mesomerie aller kanonischen Strukturen. Dabei lehren die Tatsachen, daß die Auswirkungen dieser Resonanzerscheinungen auf das RAMAN-Spektrum des Hydrazins in Gegenwart von Hydrazin und Wasser ähnlich sind. Auf dieser Grundlage läßt sich auch die auffallende Breite aller Linien des Hydrazins wahrscheinlich machen, da durch diesen dauernden Bindungswechsel nicht alle Moleküle im gleichen energetischen Zustand sich befinden, sondern einer MAX-

¹⁾ W. FRESSENIUS und J. KARWEIL, loc. cit.

WELLSchen Verteilung entsprechen, wobei sich die einzelnen Zustände im RAMAN-Spektrum durch geringe Unterschiede in den Frequenzen ($\pm 20 \text{ cm}^{-1}$; siehe Tabelle 1) unterscheiden. Dies wird erhärtet durch die kontinuierliche Änderung aller Frequenzen des Hydrazins bei Änderung der zwischenmolekularen Kräfte durch Temperaturänderung und durch Zumischen von Wasser.

Ähnlich wie bei früheren Untersuchungen an Alkoholen ergab sich auch beim Hydrazin eine verschiedenartige Auswirkung der Assoziation auf die einzelnen Linien des Spektrums. So erhöht sich die Frequenz der Linie 850 cm^{-1} mit Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte (Wasserstoffbindungen), also bei Temperaturniedrigung und bei stärkerer Mischung mit Wasser und nähert sich mit zunehmender Verdünnung dem Wert 965 cm^{-1} des Ions $[\text{NH}_2-\text{NH}_3]^+$ (Tabelle 4). Ganz anders verhalten sich die NH -Frequenzen über 3000 cm^{-1} . Diese verringern mit fallender Temperatur ihre Frequenz und erreichen im reinen Hydrazin bei Zimmertemperatur ihre tiefsten Werte. Das Mischen mit Wasser bewirkt dagegen eine Erhöhung, kompensiert also die Wirkung der Hydrazinmoleküle. Die übrigen Linien verhalten sich bei Temperaturänderung ähnlich wie die Linie 850 cm^{-1} , sie besitzen bei tieferen Temperaturen höhere Frequenzen. Dagegen verhalten sie sich bei Wasserzusatz sehr verschieden (Tabelle 3).

Da bei der Schwingung mit der Frequenz 850^{-1} nach II die $\text{N}-\text{N}$ -Bindung am stärksten beansprucht wird, so kann mit großer Wahrscheinlichkeit aus der Frequenzerhöhung dieser Linie bei Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte der Schluß gezogen werden, daß damit eine Erhöhung der Bindekraft zwischen den Stickstoffatomen verbunden ist, worauf schon L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH¹⁾ an Hand der Spektren von Hydrazinium-chlorid und -dichlorid (Tabelle 4) hingewiesen haben. Der bei allen Versuchen deutlich in Erscheinung tretende kontinuierliche Übergang in den Spektren spricht für Resonanzerscheinungen, zwischen den einzelnen möglichen Grenzformen:



¹⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit.

Bei dieser Linie 850 cm^{-1} liegt die Wirkung von Temperaturerniedrigung und Wasserzusatz, wie erwartet, in der gleichen Richtung, denn sowohl bei einer Temperaturerniedrigung ist eine Zunahme der zwischenmolekularen Kräfte zu erwarten, wie auch beim Ersatz des Hydrazins durch Wasser, wie ein Blick auf die Reihe HF , H_2O , NH_3 und CH_4 zeigt.

Aus der Frequenzverringern der NH -Schwingungen mit fallender Temperatur darf auf eine Schwächung der NH -Bindungen geschlossen werden, die begreiflich wird, wenn man berücksichtigt, daß ein Teil der von den Wasserstoffatomen ausgehenden Kräfte zur Bindung an ein zweites Molekül benötigt wird, also nicht mehr in ihrer ursprünglichen Stärke gegenüber Stickstoff wirksam sein können. Wird nun ein Teil der Hydrazinmoleküle durch Wassermoleküle ersetzt, so werden sich diese bevorzugt an der Wasserstoffbindung beteiligen, wie viele Erfahrungen lehren, so daß der Anteil der NH -Bindungen an der Wasserstoffbindung mit steigender Anzahl der Wassermoleküle immer geringer wird. Damit entfällt dann auch die Schwächung der NH -Bindungen und tatsächlich lassen sich in der stark mit Wasser versetzten Hydrazinlösung für die NH -Schwingungen die gleichen Werte beobachten wie im Ultrarot oder in der verdünnten benzolischen Lösung. Entsprechend dem oben ausgeführten muß dann bei den OH -Schwingungen eine starke Erniedrigung der Frequenz eintreten, die sowohl beim Wasser wie bei den Alkoholen bekannt ist. Vielleicht liegt in der niedrigsten Frequenz bei 3180 cm^{-1} in den wässrigen Hydrazinlösungen die veränderte OH -Frequenz vor, die ihrer Lage nach identisch wäre mit den Schwingungen der OH -Gruppen im Eis, also im stark assoziierten Wasser.

Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Besonderen Dank schulde ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung durch Apparate.

Göttingen, Allgemeines Chemisches Institut der Universität.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 111: Gesättigte heterocyclische Verbindungen.

Von

K. W. F. Kohlrausch und A. W. Reitz.

(202. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 39.)

Es werden die RAMAN-Spektren mehrerer heterocyclischer gesättigter Substanzen mitgeteilt. Und zwar von Trithioformaldehyd, *N*-Methyl-, *N*-Äthyl-, *N*-Phenylpyrrolidin; ferner von Äthylenimin, Trimethylenoxyd, Tetramethylenimin, Tetramethylenoxyd; für die letztgenannten vier Ringe wurden auch Messungen des Polarisationszustandes durchgeführt. In der Diskussion der Ergebnisse werden die einschlägigen Symmetrieverhältnisse, das modellmäßige Verhalten der Ketten-schwingungen und der *CH*-Schwingungen bei Ringverengerung, und der Einfluß der Koppelung zwischen Ketten- und *CH*-Schwingungen besprochen. Mit der so gewonnenen Erwartung wird das tatsächlich beobachtete Verhalten der Ringspektren qualitativ verglichen und schließlich für den einfachsten Fall, für den Dreiring, die vollständige Zuordnung durchgeführt.

Von den gesättigten heterocyclischen Systemen wurden bisher nur einige Vertreter der Sechser-Ringe, sowie das leicht zugängliche Äthylenoxyd spektroskopisch bearbeitet. Wegen des Interesses, das solchen Ringen vom Chemiker sowohl, als vom Spektroskopiker entgegengebracht wird, haben wir mit Freuden zugegriffen, als sich uns durch das Entgegenkommen der I. G. Farben, Leverkusen, die Möglichkeit bot, einige bisher noch nicht bearbeitete Systeme mit niedriger Ringgliederzahl zu untersuchen.

Wir berichten in dieser Abhandlung über die RAMAN-Spektren von Trithioformaldehyd, Äthylenimin, Trimethylenoxyd, Tetramethylenoxyd, Tetramethylenimin, sowie von einigen Derivate des letzteren, nämlich von *N*-Methyl-, *N*-Äthyl-, *N*-Phenylpyrrolidin. Die an den Stammkörpern gewonnenen Ergebnisse halten wir für wichtig genug, um für sie, entgegen unserer sonstigen Gepflogenheit, die vollständigen Streuspektren im Anhang tabellarisch mitzuteilen. Auch Polarisationsmessungen wurden für sie durchgeführt und deren Resultate im Anhang zusammengestellt.

Wir benutzen diese Gelegenheit, um unseren herzlichen Dank auszusprechen: Herrn Dr. O. BAYER (Leverkusen) für die freundliche

Vermittelung der Mehrzahl der obengenannten Substanzen, ferner Herrn Dr. L. КАHOVEC für die chemische Vorbehandlung derselben, und für die präparative Darstellung des Trimethylenoxyds und endlich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die unsere Arbeiten in materieller und apparativer Hinsicht unterstützt.

Diskussion der Ergebnisse.

Im Hinblick auf die Vervollständigung, die unsere Kenntnis über die Schwingungsspektren gesättigter Ringe durch die im Anhang mitgeteilten Versuchsergebnisse erfahren hat, halten wir es nun für angebracht, einen Überblick über das allgemeine Verhalten solcher schwingender Systeme zu geben. Obgleich dabei in manchen Belangen auf bildliche oder tabellarische Darstellungen früherer Arbeiten verwiesen werden könnte, wollen wir dies zur Erleichterung der Lesbarkeit vermeiden und mindestens für alles das, was für das Verständnis der folgenden Ausführungen wesentlich ist, die Unterlagen hier beibringen. Durch die Besprechung der Symmetrieverhältnisse, der Formen der Ketten- und *CH*-Schwingungen und ihrer ungefähren Frequenzhöhen stellen wir eine modellmäßige Erwartung zusammen, mit der die experimentellen Ergebnisse zu vergleichen sind.

A. Die Symmetrieverhältnisse.

In Tabelle A sind die Symmetrieverhältnisse und -übergänge für den Fall angegeben, daß in Cyclohexan, Cyclopentan, Cyclobutan, Cyclopropan eine CH_2 -Gruppe durch das *O*-Atom ersetzt wird. Dabei wird vorausgesetzt, daß Cyclohexan in der Sesselform vorliegt; das nichtebene Pentamethylenoxyd hat als Symmetrieelement nurmehr die durch das *O*-Atom und die gegenüberliegende Methylengruppe gehende Ebene, die senkrecht zur *x*-Achse gedacht ist. Die übrigen Polymethylenoxyde besitzen die Symmetrie C_{2v} mit der zur *y*-Achse senkrechten Molekülebene σ_y und der durch das *O*-Atom gehenden σ_x -Ebene; die Schnittgerade beider Ebenen ist die zweizählige Achse C_2 . In den carbocyclischen Verbindungen ist dementsprechend und zum Unterschied von der sonst üblichen Anordnung der Achsen die mehrzählige Drehachse C_p ($p=3, 4, 5, 6$) in die *y*-Richtung gelegt.

In Tabelle A sind in den Spalten 1 und 1' Klassenbezeichnung, Symmetrieeigenschaften und Auswahlregel für die einzelnen Schwingungsklassen, in den Spalten 2 und 2' die Aufteilung der 3 *N*—6-Schwingungsformen auf die einzelnen Klassen angegeben. Zu ebenen

Kettenschwingungen gehören die Frequenzen ω_i , zu nichtebenen die Frequenzen Γ_i ; dabei wurde im Falle des Sechseringes so bezeichnet, wie wenn er ein ebenes Gebilde wäre. Zu den Schwingungen der Methylengruppen gehören die Zeichen δ (Deformation und Knickung) und ν (Valenz), wenn sie in der CH_2 -Ebene ausgeführt werden, sowie γ (Knickung und Verdrillung), wenn dies nicht der Fall ist (vgl. Abb. 1, unterste Zeile). Ein Doppelindex neben einer Frequenz bedeutet Entartung zweier Schwingungsformen. In der Mittelspalte 3 wird durch Verbindungsstriche angedeutet, wie bei Verlust der C_p^y -Achse die Schwingungsklassen der höher symmetrischen Strukturen in die der nieder symmetrischen übergehen; bezüglich der Besetzung der Klassen ist dabei zu beachten, daß beim Ersatz der CH_2 -Gruppe durch O jeweils zwei CH-Bindungen und damit sechs CH-Frequenzen verloren gehen.

B. Die Schwingungsformen.

In Abb. 1 sind die schematisierten Formen für die Kettenschwingungen der Ringe mit sechs, fünf, vier und drei Gliedern zusammengestellt, wobei aber Cyclohexan als eben angenommen wurde. Die Bezifferung für die nicht ebenen Γ_i - und für die ebenen ω_i -Schwingungen entspricht der von Tabelle A und ist die gleiche.

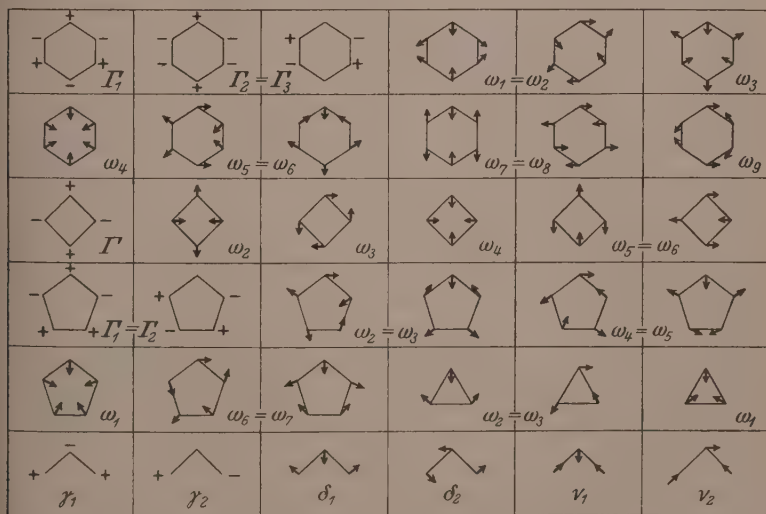


Abb. 1. Schematisierte Schwingungsformen der ebenen Ketten C_6 , C_5 , C_4 , C_3 sowie der Methylengruppe CH_2 .

Tabelle A.
Die Symmetrieverhältnisse in ausgewählten, gesättigten Ringen.

Cyclohexan $D_{3d} \equiv S_{6u}$				Pentamethylenoxyd C_{2v}							
C_3^H	σ_v	i		Γ_1	ω_1	ω_3	ω_4	ω_6	ω_7	σ_2	
A_{1g}	s	s	s	p	a	s	a'				
A_{2u}	s	s	as	v	a	s	a'				
E_g	e	e	s	dp	ia	s	a'				
E_u	e	e	as	v	a	s	a'				
A_{1u}	s	as	as	v	ia	s	a'				
A_{2g}	s	as	s	v	ia	s	a'				
Cyclopentan D_{5h}				Tetramethylenoxyd C_{2v}							
C_5^H	σ_v	σ_y		Γ_1	ω_1	ω_3	ω_5	ω_7	ω_9	σ_2	σ_y
A_1'	s	s	p	ia	a	s	s	a	a_1		
C''	e	e	s	v	a	s	s	a	a_1		
D'	e	e	s	dp	ia	s	s	a	a_1		
A_2'	s	as	s	v	ia	s	s	a	a_1		
A_2''	s	as	as	v	ia	s	s	a	a_1		
D''	e	e	as	v	ia	s	s	a	a_1		
C'''	e	e	as	dp	ia	s	s	a	a_1		
A_1''	s	s	as	v	ia	s	s	a	a_1		

Tabelle A (Fortsetzung).

Cyclobutan D_{4h}				Trimethylenoxyd C_{2v}			
C_4''	a_g	σ_H		ω_2	ω_4	ω_6	σ_g
A_{1g}	s	s	p	γ_1	$2\delta_1$	$2\nu_1$	p
B_{1g}	as	s	dp	δ_1	ν_1	ν_1	a
E_g	e	e	v	γ_{11}	δ_{11}	ν_{11}	s
A_{2g}	s	as	v	γ_1	ν_1	ν_1	a
B_{2g}	as	s	dp	γ_2	δ_2	ν_2	as
A_{1u}	s	as	v	γ_2	δ_2	ν_2	as
B_{1u}	as	as	v	γ_{22}	δ_{22}	ν_{22}	a
E_g	e	e	dp	δ_2	ν_2	ν_2	a
A_{2u}	s	s	v	δ_2	ν_2	ν_2	a
B_{2u}	as	s	as	ν_2	ν_2	ν_2	as
Cyclopropan D_{3h}				Äthylenoxyd C_{2v}			
C_3''	σ_x	σ_H		ω_1	ω_2	ω_3	σ_x
A_1'	s	s	p	γ_1	δ_1	ν_1	p
E'	e	e	dp	γ_{11}	δ_{11}	ν_{11}	a
A_2'	s	as	v	γ_1	ν_1	ν_1	s
A_1''	s	as	v	γ_2	δ_2	ν_2	a
E''	e	e	dp	γ_{22}	δ_{22}	ν_{22}	as
A_2''	s	s	v	δ_2	ν_2	ν_2	as

wie in den Originalarbeiten, bzw. wie in S.R.E. II, § 9. Die Schwingungsformen $\delta_1 \nu_1 \nu_2$ der untersten Zeile sind die der freien Methylen-Gruppe; die Formen $\gamma_1 \gamma_2 \delta_2$ sind nur für die gebundene Methylen-Gruppe möglich. Ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse dürfte sich erübrigen.

Versuche am mechanischen Modell zur Ermittlung der Formen und Frequenzen ebener Ringschwingungen, findet man für den Sechsering bei TRENKLER¹⁾, für den Fünfering bei REITZ²⁾, für den Viererring bei TRENKLER³⁾, für die Dreimassensysteme ebenfalls bei TRENKLER⁴⁾.

C. Die modellmäßig errechneten Frequenzen der ebenen Kettenschwingungen.

Die Modelle werden als Valenzkraftsysteme aufgefaßt. Da für den gewellten Sechsering noch keine Frequenzformeln abgeleitet wurden, wurde auch hier Cyclohexan in erster Näherung als ebenes System behandelt. Man findet die für die hochsymmetrischen Ringe verwendeten Frequenzformeln in S.R.E. II, § 9 unter Nr. 7, 14, 18 und 21 angegeben. Für die $C \cdot C$ -Federkraft wurde unter Anpassung an die Verhältnisse am nahezu ungespannten ebenen Fünfering (Cyclopentan, $\omega_1 = 886$) der Wert $F(C \cdot C) = 4'65 \cdot 10^5$ Dyn/cm. und für die winkelerhaltende Konstante der Wert $D = F/10$ gewählt. Als Modellfrequenzen für die Kohlenwasserstoffe erhält man dann in cm^{-1} :

Ebenes (!) Cyclohexan: $\omega_{1,2} = 491$; $\omega_3 = 826$; $\omega_4 = 754$; $\omega_{5,6} = 968$; $\omega_{7,8} = 1267$; $\omega_9 = 1306$.

Cyclopentan: $\omega_{6,7} = 611$; $\omega_1 = 886$; $\omega_{2,3} = 1082$; $\omega_{4,5} = 1248$.

Cyclobutan: $\omega_2 = 673$; $\omega_3 = \omega_4 = 1065$; $\omega_{5,6} = 1167$.

Cyclopropan: $\omega_{2,3} = 1052$; $\omega_1 = 1306$.

Die gleichen Frequenzformeln wie für die Cycloparaffine wurden für die Polymethylenimine bzw. -oxyde verwendet; dazu wurde die beim Übergang der Bindungen $C \cdot C$ nach $C \cdot N$ bzw. $C \cdot O$ zu erwartende Erhöhung der Federkraft zweier Ringbindungen auf das 1'103- bzw. 1'180fache⁵⁾, ebenso wie die Steigerung der Masse einer CH_2 -Gruppe auf die Massen 15 bzw. 16 der Imingruppe bzw. des Sauer-

¹⁾ F. TRENKLER, Physik. Z. **37** (1936) 338. ²⁾ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 363. ³⁾ F. TRENKLER, Proc. Indian Acad. Sci. **8** (1938) 383.

⁴⁾ F. TRENKLER, Physik. Z. **36** (1935) 162. ⁵⁾ Berechnet aus dem Verhältnis der Federkräfte in Propan, Dimethylamin und Dimethyläther (vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **68** (1936) 349).

stoffatomes auf alle beteiligten Ringbindungen bzw. Massen gleichmäßig verteilt. Bezüglich der entarteten Frequenzen wurde angenommen, daß sie, wenn überhaupt, nur wenig aufspalten. Dies ist allerdings nur ein grobes Näherungsverfahren. Die Mühe, die an eine genauere Berechnung der Kettenfrequenzen der Systeme C_{2r} aufgewendet werden müßte, hätte aber wenig Wert, wenn nicht gleichzeitig die Koppelung mit den γ - und $\delta(CH)$ -Frequenzen berücksichtigt werden könnte (vgl. weiter unten); dann hätte man es aber selbst in den hochsymmetrischen Systemen schon mit unhandlichen Frequenzgleichungen vom (vgl. Tabelle A) vierten und fünften Grad zu tun.

Die Ergebnisse dieser Zahlenrechnung sind weiter unten in Abb. 3 derart graphisch dargestellt, daß im RAMAN-Effekt verbotene bzw. depolarisierte Schwingungen als längs- bzw. quergestrichelte Linien eingezeichnet wurden. Überdies wurden — nur um daran zu erinnern, daß auch Ketten- T -Frequenzen vorhanden sein sollen — im tiefen Frequenzgebiet die entsprechenden Linien mit willkürlicher Frequenzhöhe, aber unter Beachtung der Auswahlvorschriften von Tabelle A eingetragen.

D. Die CH -Frequenzen und ihr Koppelungseinfluß auf die Kettenfrequenzen.

Wie man in Tabelle A erkennt, gehören zur totalsymmetrischen Klasse der ebenen Carbocyclen stets drei Schwingungen, und zwar die Pulsationsschwingung der Kette, eine CH -Deformations- und eine CH -Valenzschwingung. Die allgemeine, für ebene Ringe beliebiger Ringgliederzahl gültige Schwingungsgleichung für diese Klasse, wurde bei KOHLRAUSCH und SEKA¹⁾ angegeben und ist in S.R.E. II, S. 76 unter Nr. 25 nachzulesen²⁾. Um an einem Beispiel den Einfluß der Koppelung zwischen CH - und Kettenfrequenzen zu demonstrieren, wurde diese kubische Schwingungsgleichung für die Ringgliederzahl $k=6, 5, 4, 3, 2$ ausgewertet und zwar mit Kraftkonstanten, die wieder den Verhältnissen in Cyclopentan möglichst angepaßt wurden. Dabei zeigt sich, daß man jetzt einen gegenüber Abschnitt C etwas größeren Wert für $F(C \cdot C)$ zu wählen hat, nämlich $F = 4 \cdot 89$, ferner $f(CH) = 4 \cdot 78$ und $d(CH) = 0 \cdot 525 \cdot 10^5$ Dyn/cm.

1) K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Ber. dtsh. chem. Ges. **69** (1936) 729.

2) Dort ein übersehener Druckfehler: Der Hilfswinkel γ ist nicht durch $360/k$, sondern durch $360/2k$ definiert (k =Ringgliederzahl).

Tabelle D₁.

Frequenzen und Potentialverteilung für die totalsymmetrische Klasse.

	$k = 6$	$k = 5$	$k = 4$	$k = 3$	$k = 2$
ω_a	2943	2945	2951	2961	2973
$U(F)$	0·6 %	0·8 %	1·2 %	2·2 %	3·6 %
$U(f)$	99·2	98·9	98·5	97·5	96·0
$U(d)$	0·2	0·3	0·3	0·3	0·4
ω_b	759	875	1022	1167	1237
$U(F)$	93·6 %	89·0 %	79·1 %	50·8 %	29·1 %
$U(f)$	0·2	0·4	0·4	0·4	—
$U(d)$	6·2	10·6	20·5	48·8	70·9
ω_c	1432	1453	1493	1596	1733
$U(F)$	5·7 %	9·8 %	21·1 %	47·0 %	67·2 %
$U(f)$	0·4	0·9	1·0	2·1	3·5
$U(d)$	93·9	89·3	77·9	50·9	29·3
ω_0	834	980	1180	1445	1669

In Tabelle D₁ ist das Ergebnis der Auswertung zusammengestellt; da man bei der Auflösung der kubischen Gleichung von vornherein nicht weiß, welche Wurzeln zu den erwarteten Schwingungsformen (ω -, δ -, ν -Schwingung) gehören, sind die errechneten Frequenzen zunächst mit ω_a , ω_b , ω_c bezeichnet. Allerdings erkennt man an der Frequenzhöhe allein schon sofort, daß ω_a zur ν_1 -Schwingung gehört. Bei ω_b und ω_c ist die Zuordnung, wenn man nur nach der Frequenzhöhe urteilt, weniger sicher und, wie sich zeigt, an einer Stelle (für $k=2$) auch irreführend. Daher wurde die Potentialverteilung berechnet, die angibt, wieviel Prozente der gesamten in die Schwingung hineingesteckten Energie U auf die Beanspruchung der einzelnen rücktreibenden Kräfte F, f, d entfallen. Die erhaltenen Zahlen bestätigen erstens, daß ω_a mit ν_1 zu identifizieren ist, da hier fast ausschließlich die Feder $f(CH)$ beansprucht wird; sie zeigen weiter, daß für $k=6, 5, 4$ die Frequenz ω_b zur Ketten-, ω_c zur CH -Deformationsschwingung δ_1 gehört. Für $k=3$, in welchem Fall die Kräfte F und d sowohl bei ω_b , als bei ω_c fast gleichartig beansprucht werden, ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich; für $k=2$ dagegen gehört ω_b zur CH -Deformations-, ω_c zur Pulsationsschwingung der Kette. Und zwar wird dieses eigenartige Verhalten, das man sonst häufig bei stetiger Änderung der schwingenden Massen beobachten kann, hier nur durch Veränderung der geometrischen Verhältnisse (stetige Änderung des Hilfswinkels γ) der schwingenden Gebilde hervorgerufen.

Ein besseres Verständnis für diese Verhältnisse vermittelt die zeichnerische Darstellung in Abb. 2, in der die Frequenzen ω_a , ω_b , ω_c in den ausgezogenen Kurven als Funktion des Winkels im k -Eck eingetragen sind; die gestrichelten Linien geben an, wie sich die entkoppelten Eigenfrequenzen — die Pulsation ω_0 mit $f=d=0$ (unterste Zeile von Tabelle D), die CH -Deformation δ_0 mit $F=f=0$, die CH -Valenzschwingung mit $F=d=0$ — dabei ändern, wobei natürlich δ_0 und ν_0 konstant bleiben. Man sieht, wie durch die Koppelung insbesondere die Eigenfrequenzen δ_0 und ω_0 auseinander gedrängt werden bis zu den ausgezogenen Kurven, die sich, weil zu Schwingungen

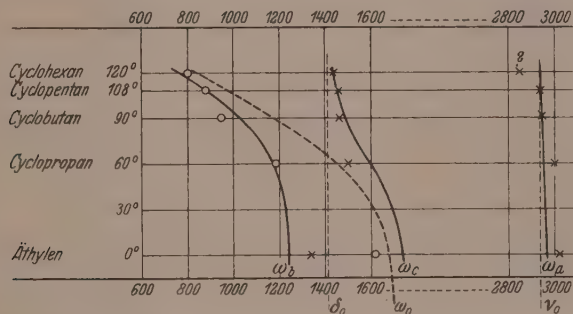


Abb. 2. Ausgezogene Kurven: ω_a , ω_b , ω_c aus Tabelle D_1 als Funktion des Vielecks-winkels. Gestrichelt: Die entkoppelten Frequenzen ν_0 , δ_0 , ω_0 . Die eingetragenen Kreise und Kreuze gehören zu Beobachtungswerten.

gleicher Rasse gehörig, nicht so wie die gestrichelten Kurven überkreuzen, sondern einander ausweichen. Dabei wechselt aber (vgl. Tabelle D_1) die Schwingung ihren Charakter; oberhalb 60° ist ω_b , unterhalb 60°, ω_c nach Frequenzgang und Frequenzhöhe für ω_0 „charakteristisch“, und für δ_0 gilt das Umgekehrte. — Die am Molekül beobachteten Pulsationsfrequenzen, die an Intensität und hoher Polarisation kenntlich sind, sind in Abb. 2 als Ringe eingetragen, die δ_1 - und ν_1 -Frequenzen, deren Identifizierung nur für Äthylen und Cyclopropan als gesichert anzusehen ist, als Kreuze.

Die starken Frequenzverschiebungen, die in diesem Beispiel durch die enge Koppelung einer Ketten- mit einer CH -Deformationsschwingung eintreten, werden sich auch in allen anderen Fällen einstellen, wenn die gekoppelten Eigenfrequenzen nahe beisammen liegen. Die Vernachlässigung dieses Koppelungseinflusses bei der näherungs-

weisen Berechnung der Kettenfrequenzen im Abschnitt C, und bei den nun zu besprechenden Erwartungswerten für die restlichen CH -Frequenzen $\delta_2, \gamma_1, \gamma_2, \nu_2$ kann unter Umständen merkliche Fehler bedingen.

Diese letzteren Erwartungswerte beschaffen wir uns, indem wir mit Hilfe der von WAGNER¹⁾ abgeleiteten Formeln für das Valenzkraftsystem X_2CH_2 unter Einsetzung passender Konstanten die nicht totalsymmetrischen Frequenzen (bei WAGNER $\omega_5, \omega_6, \omega_7, \omega_8$: bei uns $\gamma_2, \nu_2, \delta_2, \gamma_1$) für verschiedene Werte des Winkels XCX , und zwar für $2\beta = \text{Tetraederwinkel}$, 90° , 60° und 0° berechnen. Man erhält für $X=CH_2$ und mit $f_1(C\cdot H) = 4'78$, $f_2(C\cdot C) = 4'89$, $f_{12} = 0$, $d_3 = 0'366$, $\angle HCH = 109^\circ 28'$, $s_1(CH) = 1'08$, $s_2(C\cdot C) = 1'54$, $m_1 = 1$, $m_2 = 14$, $M = 12$ die Werte der Tabelle D_2 .

Tabelle D_2 .

Kettenwinkel	$2\beta = 109^\circ 28'$	90°	60°	0°
Verdrillungsschwingung	$\gamma_2 = 1176$	1059	806	250 cm^{-1}
asymmetrische Valenzschwingung	$\nu_2 = 3015$	3015	3017	3020 ..
Knickschwingung	$\delta_2 = 835$	1011	1256	1504 ..
Knickschwingung	$\gamma_1 = 1474$	1337	1055	772 ..

Auch hier zeigt sich also eine zum Teil starke Abhängigkeit der Frequenzen der Methylengruppe von der Winkelung der Kette $C\cdot C\cdot C$: zusammengenommen mit den Aussagen in Tabelle D_1 ergibt sich: Mit abnehmendem Winkel 2β nehmen δ_1, ν_1, ν_2 schwach, δ_2 stark zu, dagegen nehmen γ_1 und γ_2 stark ab.

Um zu prüfen, inwieweit diese Aussagen mit der Erfahrung übereinstimmen, vergleichen wir das CH -Frequenzspektrum eines Methylenderivates X_2CH_2 mit jenem des Äthylens. Ersteres wurde von WAGNER (loc. cit.) analysiert, letzteres von einer Anzahl von Autoren, zuletzt von DE HEMPTINNE und MANNEBACK²⁾. Es ergibt sich:

	δ_2	γ_2	γ_1	δ_1	ν_1	ν_2
Für Cl_2CH_2	740	1148	1255	1417	2985	3045
Für $H_2C:CH_2$ {	?	0 (Rot.)	950	1344	3019	3069
		~ 800	950	1444	2988	3107

Als zu vergleichendes Methylenderivat hätte eigentlich Propan gewählt werden müssen, da die CH -Frequenzen X -abhängig sind und

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 69. ²⁾ M. DE HEMPTINNE und C. MANNEBACK, Proc. Indian Acad. Sci. 9 (1939) 286.

obige Rechnung für $X=CH_2$ durchgeführt wurde; jedoch erschweren in Propan die CH -Frequenzen der Methylgruppen die Zuordnung. Beim Äthylen stehen in der oberen Zeile die zu gleichphasigen, in der unteren die zu ungleichphasigen Schwingungen der beiden Methylengruppen gehörigen Frequenzen. — Vergleicht man mit den in Tabelle D₁ und D₂ für $2\beta=109^\circ 28'$ und $2\beta=0$ angegebenen Zahlen, so sieht man, daß durch die Rechnung der Übergang des CH -Spektrums vom Methylenderivat zum Äthylen, trotz der extremen Verschiedenheit der beiden verglichenen Strukturen, mindestens der Größenordnung nach richtig wiedergegeben wird.

E. Der Vergleich von Erwartung und Beobachtung.

In den beiden Abb. 3 und 4 sind die im Abschnitt C modellmäßig errechneten Kettenspektren und die beobachteten RAMAN-Spektren eingetragen. Die Spektren Nr. 5, 6, 9 und 11 sind dem Anhang dieser Arbeit entnommen, die übrigen aus früheren Mitteilungen, für welche die Literatur weiter unten angegeben wird; die Polarisationsmessungen an Piperidin stammen von CHAUDURI¹⁾. Spektrum Nr. 7 ist nicht das des Cyclobutans selbst, sondern eine Zusammenstellung der in Cyclobutylderivaten als lagenkonstant gefundenen Frequenzen, also im wesentlichen das Spektrum des Cyclobutylradikals. Das RAMAN-Spektrum des Trimethylenimins ist leider noch nicht bekannt, was eine empfindliche Lücke in der experimentellen Systematik bedeutet; der Viererring ist also derzeit eigentlich nur durch Trimethylenoxyd vertreten.

Bezüglich der Molekülspektren in Abb. 4 muß zunächst darauf verwiesen werden, daß die Polymethylenimine Nr. 2, 5 und 11 durchwegs Anomalien in den NH -Valenzfrequenzen aufweisen. An Stelle einer NH -Frequenz um 3340 treten ihrer zwei auf:

Piperidin	Pyrrolidin	Äthylenimin
3110 und 3339 ²⁾	3304 und 3351	3240 und 3311

Vielleicht handelt es sich um die Wirkung der Bildung von Wasserstoffbrücken: bei Äthylenimin stellen sich aber, wie weiter unten gezeigt wird, auch im tiefen Frequenzbereich Anomalien ein.

Vergleicht man nun die Abb. 3 und 4, so kann man wohl sagen, daß auch hier, wie in so vielen anderen Fällen, das Typische an den

¹⁾ B. K. CHAUDURI, Indian J. Physics 1 (1937) 203.

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: 3339 wurde in Abb. 4 versehentlich nicht eingezeichnet.

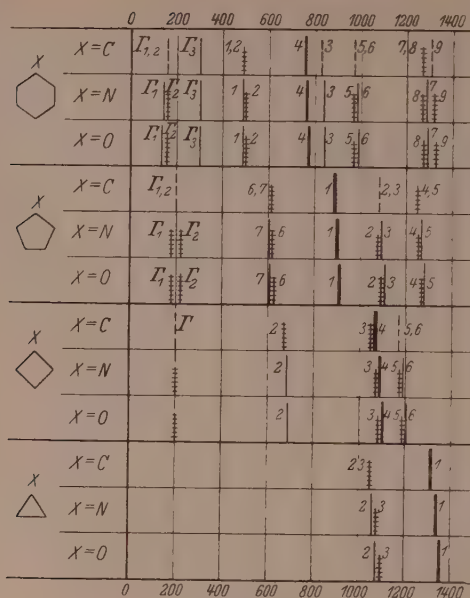


Abb. 3. Die Kettenspektren der ebenen Ringmodelle nach Abschnitt C. Ausgezogene bzw. quergestrichelte Linien gehören zu polarisierten bzw. depolarisierten bzw. verbotenen Frequenzen. Die I -Frequenzen wurden nicht berechnet.

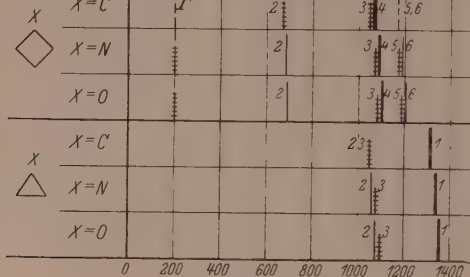


Abb. 4. Die Molekülspektren. Für mit Stern bezeichnete Substanzen liegen Polarisationsmessungen vor; in diesem Fall bedeutet Querstrichelung bzw. Ringelung: Depolarisation bzw. fehlende Polarisationsangabe. Unsichere Frequenzen sind durch ? gekennzeichnet.

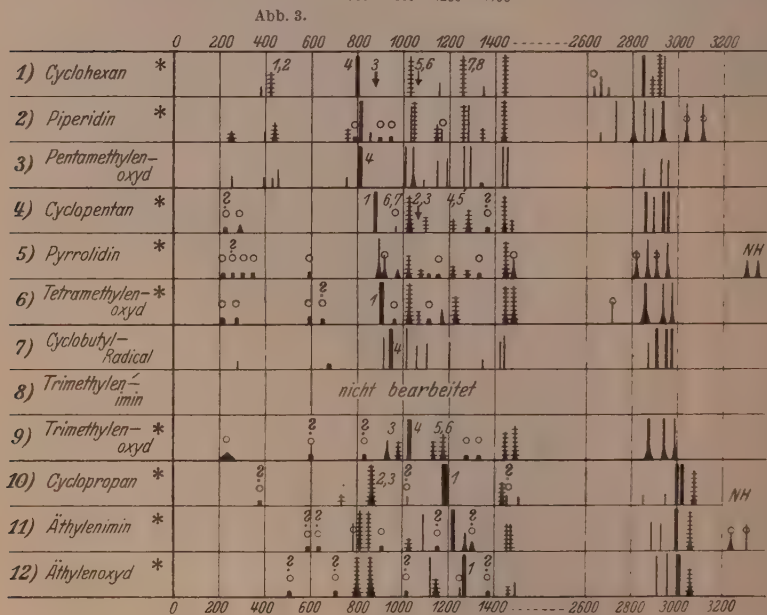


Abb. 4.

Molekülspektren durch das Valenzkraftmodell richtig beschrieben wird; insbesondere, wenn man sich auf die Valenzfrequenzen der Ketten beschränkt, für die die richtige Wahl der wenig gesicherten Deformationskonstanten D und G nur eine geringe Rolle spielt. Was die Einzelheiten anbelangt, so verweisen wir auf die Diskussion der Sechserringe in Mitteilung 54¹⁾ und 62²⁾, der Fünferinge in Mitteilung 57, 79 und 81³⁾, des Cyclobutylradikals in Mitteilung 71⁴⁾, der Dreieringe auf die Literatur im folgenden Abschnitt. Am wenigsten geklärt erscheinen uns die Verhältnisse beim Viererring; bevor aber nicht Ultrarot- und RAMAN-Spektrum des hochsymmetrischen Kohlenwasserstoffes selbst bekannt sind, hat eine eingehendere Analyse wenig Aussichten.

Am häufigsten bearbeitet wurde der Dreiering; gerade in diesem Falle, der uns wegen der in der nächsten Mitteilung zu besprechenden Spektren von Äthylenoxydderivaten derzeit besonders interessiert, sind wir in einigen wenigen Punkten mit den Ergebnissen der bisherigen Analyse nicht ganz einverstanden und widmen den letzten Abschnitt einer kurzen Besprechung der einschlägigen Verhältnisse.

F. Der Dreiering.

In den Tabellen F_1 und F_2 sind zunächst alle bisher vorliegenden spektroskopischen Ergebnisse für Cyclopropan und Äthylenoxyd zusammengestellt. Die Autoren sind: L.B.W. = LESPIEAU, BOURGUEL und WAKEMAN⁵⁾, K.K. = KOHLRAUSCH und KÖPPL⁶⁾, B. = BONNER⁷⁾, A. = ANANTHAKRISHNAN⁸⁾, H.A.A. = HARRIS, ASHDOWN und ARMSTRONG⁹⁾, K.A.H. = KING, ARMSTRONG und HARRIS¹⁰⁾, Sl. = SLEATOR¹¹⁾, L. = LINNETT¹²⁾, L.G. = LESPIEAU und GREDY¹³⁾; T.M. = TIMM und

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 382. ²⁾ L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 29.

³⁾ A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 179; **38** (1937) 275, 381.

⁴⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Anzeiger Akad. Wiss. Wien **1936**, Nr. 16. Mh. Chem. **70** (1937) 377. ⁵⁾ R. LESPIEAU, M. BOURGUEL und R. WAKEMAN, Bull. Soc. chim. France **51/52** (1932) 400.

⁶⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 209. Vgl. auch KOHLRAUSCH und SKRABAL, loc. cit. ⁷⁾ L. G. BONNER, J. chem. Physics **5** (1937) 704. ⁸⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. **4** (1936) 82.

⁹⁾ L. HARRIS, A. A. ASHDOWN und R. T. ARMSTRONG, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 852. ¹⁰⁾ G. W. KING, R. T. ARMSTRONG und L. HARRIS, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1580. ¹¹⁾ W. W. SLEATOR, vgl. Anmerkung 10 in Zitat 6.

¹²⁾ J. W. LINNETT, J. chem. Physics **6** (1938) 692. ¹³⁾ R. LESPIEAU und B. GREDY, Bull. Soc. chim. France **53** (1933) 769.

Tabelle F₁. Cyclopropan.

RAMAN (flüssig)				Ultrarot (Gas)			
L.B.W.	K.K.	H.A.A.	A.	K.A.H.	SL.	B.	L.
—	—	?382 (ss)	—	—	—	—	—
—	729 ($1\frac{1}{2}$)	745 (s)	736 (0, <i>dp</i>)	—	675 (st)*	671 (m)*	—
867 (m)	864 (7b)	869 (sst)	863 (8b, <i>dp</i>)	—	870 (st)*	860 (sst)*	860 (sst)*
—	—	1022 (m)	—	1020 (st)	—	1021 (sst)*	1041 (st)
1188 (sst)	1184 (12)	1191 (sst)	1187 (15, <i>p</i>)	—	—	—	—
—	—	—	—	—	1400 (st)	—	—
1439 (s)	1439 (2b)	1437 (m)	1434 (2b, <i>dp</i>)	1425 (m)	1437 (m)	1429 (st)	1435 (mst)*
—	—	1454 (m)	—	—	—	—	—
—	—	1505 (s)	1503 (0, <i>p</i>)	—	—	—	—
—	—	2856 (s)	2852 ($1\frac{1}{2}$, <i>p</i>)	—	—	—	—
—	—	2952 (s)	2952 (1, <i>p</i>)	2950 (m)	—	—	—
3011 (st)	3008 (8)	3013 (m)	3010 (10, <i>p</i>)	—	nicht aufgelöstes Band	—	—
3029 (st)	3026 (8)	3030 (m)	3028 (10, <i>p</i>)	—		—	3049 (sst)
3076 (s)	3078 (3b)	3079 (m)	3080 (6b, <i>dp</i>)	—		3086 (st)	—
—	—	—	—	—		—	—

*) Bande mit *P*-, *Q*-, *R*-Zweig.Tabelle F₂. Äthylenoxyd.

RAMAN (flüssig)					Ultrarot (Gas)	
L.G.	T.M.	B.	A.	K.R.	B.	L.
—	—	—	—	?509 (0, ?)	—	—
—	—	—	—	704 (0, ?)	696 (s)	673 (s)
808 (6)	807 (0)	807	807 (8b, <i>dp</i>)	806 (5b, 0°84)	804 (ss)	807 (s)
869 (6)	873 (1)	867	869 (8b, <i>dp</i>)	863 (5b, 0°82)	862 (sst)*	867 (sst)
—	—	—	—	1023 (0, ?)	—	—
1119 (3)	1128 (1)	1123	1122 (5, <i>p</i>)	1120 (4, 0°24)	1134 (st)	—
—	—	—	1159 (2b, <i>dp</i>)	1153 (1, <i>dp</i>)	—	1168 (st)
—	—	—	—	?1252 (00, ?)	—	—
1269 (6)	1268 (5)	1269	1270 (15, <i>p</i>)	1267 (10, 0°09)	1255 (sst)*	1271 (st)*
—	—	—	—	?1379 (0, ?)	—	—
—	—	—	—	1469 (0, <i>dp</i>)	—	1453 (s)
—	—	1488	1492 (1b, <i>p</i>)	1487 (1, <i>p</i>)	1493 (m)	1497 (m)
2917 (3)	2924 (1)	2914	2917 (6, <i>p</i>)	2915 (8, 0°19)	—	—
2959 (3)	2970 (1)	2958	2960 (6, <i>p</i>)	2958 (7, 0°15)	—	—
3009 (3)	3008 (1)	3007	3008 (10, <i>p</i>)	3007 (10, 0°11)	—	—
—	—	—	—	—	3021 (st)	3030 (sst)
—	3047 (1)	3061	3062 (4b, <i>dp</i>)	3061 (2, 0°80)	—	—

*) Bande mit *P*-, *Q*-, *R*-Zweig.

MECKE¹⁾, K.R. = KOHLRAUSCH und REITZ²⁾). Die ultrarote Absorption wurde an der gasförmigen, die Streustrahlung an der flüssigen Substanz untersucht; angeführt sind nur die für Grundtöne in Betracht kommenden Frequenzen.

Die Ultrarotangaben stimmen in einigen Punkten untereinander recht schlecht überein: Bei Cyclopropan geben Sl. und B. kräftige Absorption bei 673 an, während L. keinerlei Andeutung dafür findet; Sl. beobachtet keine Absorptionsstelle bei 1020, dafür eine gut ausgeprägte bei 1400, die sonst kein Beobachter bemerkt; im hohen Frequenzgebiet wird das Absorptionsmaximum einmal bei 2950, dann bei 3086, dann bei 3049 angegeben; dies sind recht wenig verlässliche Aussagen. Bei Äthylenoxyd sind die Verhältnisse gesicherter, aber auch hier weiß man nicht, ob die Absorptionsstelle um 1150 zur RAMAN-Linie 1122 oder zu 1156 gehört.

Zu den RAMAN-Frequenzen ist zu bemerken: Die Angaben von H.A.A. für Cyclopropan, die mit Ultravioletterregung erhalten wurden, weichen in bezug auf die zusätzlichen Linien 382 (s), 1022 (m), 1454 (m) von denen aller anderen Beobachter ab. Die Messungen an Äthylenoxyd haben wir wiederholt und zwar mit dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Zeiß-Spektrographen „für Physiker“ mit großer Dispersion; der Zweck war, festzustellen, ob sich, ebenso wie beim Äthylenimim (vgl. Abb. 4, Nr. 11), wo dies schon bei geringerer Dispersion gelingt, die breite Linie um 800 in zwei Linien aufspalten läßt. Dies war nicht der Fall; weder von *Hg k* noch von *Hg e* erregt, zeigt diese diffuse und breite Linie auch nur die Spur einer Struktur, die auf eine Doppellinie hindeuten würde. Dagegen konnte durch diese Beobachtungen erstens die Existenz der Linie 1469 neuerlich sichergestellt und überdies eine zwar schwache, aber einwandfrei erkennbare Linie *k*-1253 bzw. *e*-1251 gemessen werden, die sich eng an die starke Hauptlinie $\omega_1 = 1267$ anschmiegt und von dieser bei Überexposition und kleiner Dispersion nicht getrennt werden kann.

Ergänzt seien die obigen spektroskopischen Daten noch durch Angaben über die Atomabstände: Mit der Methode der Elektronenbeugung fanden PAULING und BROCKWAY³⁾ für Cyclopropan den C·C-Abstand zu 1.53 ± 0.03 (gegenüber 1.54 ± 0.02 für Propan) und

¹⁾ B. TIMM und R. MECKE, Z. Physik **97** (1935) 221.
²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und A. W. REITZ, Proc. Indian Acad. Sci. **8** (1938) 255.

³⁾ L. PAULING und L. O. BROCKWAY, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1223.

ACKERMANN und MAYER¹⁾ geben für Äthylenoxyd den $C\cdot C$ -Abstand 1'56, für den $C\cdot O$ -Abstand 1'45 Å an, woraus für den Winkel $C\cdot O\cdot C$ ein Wert von $65^\circ 6'$ folgt.

Was nun die Zuordnung der Kettenfrequenzen anbelangt, so ist sie für die Pulsation ω_1 in allen drei Fällen der Abb. 4 gesichert ($\omega_1 = 1188$ bzw. 1215 bzw. 1269). Die entartete Frequenz $\omega_{2,3}$ gehört in Cyclopropan sicher zu 865; ob sie aber in Äthylenimin und Äthylenoxyd aufspaltet oder nicht, ist strittig, da die zwei um 830 gelegenen starken Linien beide depolarisiert sind. KOHLRAUSCH und REITZ (loc. cit.) vertraten speziell bei Äthylenoxyd im Gegensatz zu anderen Autoren den Standpunkt, daß ein Bindungsausgleich vorliege, infolgedessen keine Aufspaltung auftrete und die tiefere Frequenz anderen Ursprunges sei, zumal sich die beiden in Frage kommenden Frequenzen im Ultrarot verschieden verhalten: Obwohl nach einer Überschlagsrechnung die Schwingungen $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ ungefähr gleich stark absorbieren sollten, wird bei Äthylenoxyd (vgl. Tabelle F₂) für 804 nur schwache, für 862 und 1255 jedoch starke Absorption gefunden. LINNETT (loc. cit.) ist der Ansicht, daß Auspaltung eintritt und die Depolarisation der polarisiert zu erwartenden tieferen Frequenz ω_2 durch Überlagerung mit einer depolarisierten CH -Frequenz entstünde. In der Tat muß man, wie die Rechnung ergibt, eine Aufspaltung erwarten; wenn, wie die obigen Abstandsmessungen anzeigen, der Abstand $C\cdot C$ merklich verschieden ist vom Abstand $C\cdot O$, dann muß auch $F(C\cdot C)$ merklich verschieden sein von $F(C\cdot O)$, und es tritt im Gegensatz zu unserer Annahme kein Bindungsausgleich ein. Der Einwand, daß ω_2 und ω_3 so verschieden absorbieren, bleibt allerdings unerklärt.

Was die restlichen CH -Frequenzen anbelangt, so schlagen wir, gestützt auf die Erwartungswerte der Tabellen D₁ und D₂, sowie auf die Polarisations- und Absorptionsmessungen, die in Tabelle F₃ zusammengestellte Deutung vor.

Bei dieser Zuordnung, die in den meisten Punkten mit der von LINNETT angegebenen übereinstimmt, sind jedoch gewisse Härten zu vermerken: Zunächst die relativ hohe Intensität von $\gamma_2(A_2)$ gegenüber $\gamma_2(B_2)$; sie wäre einigermaßen erklärlich, wenn ω_2 über $\gamma_2(A_2)$ überlagert wäre, jedoch würde man dann wieder $\rho < 0.86$ erwarten müssen. Weiters kann man daran Anstoß nehmen, daß für Äthylen-

¹⁾ PH. G. ACKERMANN und J. E. MAYER, J. physic. Chem. 4 (1936) 377.

Tabelle F_3 . Zuordnung der CH -Frequenzen.

Er- wartung	Äthylenoxyd			Imin	Cyclopropan		
	Klasse	Ra.	Ur.		Klasse	Ra.	Ur.
$\gamma_2 \sim 800$	B_2	704 (0, ?)	685 (s)	636 (0, ?)	A''_1	v	ia
	A_2	807 (5, dp)	ia	818 (6, dp)	E''	737 ($1/2$, dp)	ia
$\gamma_1 \sim 1060$	A_1	1122 (4, p)	fehlt	1088 (4, p)	A'_2	v	ia
	B_1	1023 (0, ?)	fehlt	1025 (1, dp)	E'	1022 (m , ?)	1027 (st)
$\delta_2 \sim 1250$	B_2	1156 (1, dp)	1151 (st)	1157 (0, ?)	A''_2	v	
	A_2	1252 (0, ?)	ia	1305 (1, ?)	E''	fehlt	ia
$\delta_1 \sim 1500$	A_1	1490 (1, p)	1495 (m)	1475 (3, ?)	A'_1	1504 (0, p)	ia
	B_1	1469 (0, dp)	1453 (s)	1456 (3, dp)	E'	1434 (2, dp)	1435 (st)
$\nu_1 \sim 2960$	A_1	3008 (10, p)		2998 (10, p)	A'_1	3019 (10, p)	ia
	B_1	fehlt	3030 (st)	fehlt	E'	fehlt	3049 (sst)
$\nu_2 \sim 3000$	B_2	3060 (3, dp)		3060 (7, dp)	A''_2	v	
	A_2	3060 (3, dp)	ia	3060 (7, dp)	E''	3078 (6, dp)	ia

oxyd $\gamma_1(B_1)$ in Absorption schwach bzw. gar nicht, $\delta_2(B_2)$ stark auftritt, während es in Cyclopropan gerade umgekehrt ist; ähnliche Intensitätsunterschiede bei $\delta_1(B_1)$.

Fast alle gesicherten Eigenfrequenzen in Äthylenoxyd und Cyclopropan finden so eine Erklärung, die in halbquantitative Übereinstimmung mit sonstigen Erfahrungen gebracht werden kann; die überzähligen, polarisierten Linien im CH -Valenzfrequenzgebiet können als Obertöne (Fermi-Resonanz!) aufgefaßt werden. Nur im Spektrum des Äthylenimins bleiben die Frequenzen 786 (3), 910 (00), 1277 (2b, polarisiert!) ungedeutet und es sieht fast so aus, als ob sie Molekülfremd wären; vielleicht sind sie, ebenso wie die Verdoppelung und Frequenzerniedrigung der NH -Valenzfrequenz, mit der Polymerisationsfreudigkeit dieser Substanz in Zusammenhang zu bringen.

Anhang.

1. Trithioformaldehyd. (H_2CS)₃ (Heyl). Umkristallisiert aus Benzol. Fp. 220° (Lit. 213° bis 214°, 216°, 218°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 397, $t=65$; F_2 137, $t=50$; $n=30$.

$\Delta\nu=277$ ($1/2$) (k); 391 ($1/2$) (k); 652 (10) (k, i, g, f, e); 732 (6) (k, i, e); 790 (1) (k, e); 902 (00) (e); 999 (00?) (e); 1173 (4) (k, f, e); 1222 (2) (k, e); 1374 (3) (k, f, e); 1448 ($1/2$) (e); 2892 (10) (k, i, f, e); 2952 (6) (k, i, e).

2. Äthylenimin. $\begin{matrix} H_2C \\ H_2C \end{matrix} \rangle NH$ (I. G. Farben, Leverkusen). Dreimalige Destillation im Stickstoffstrom und in Stickstoffatmosphäre eingeschmolzen. Kp.₇₂₂ 55° bis 56°2', Kp.₇₆₀ 56°3' bis 57°5' (Lit. Kp.₇₅₆ 55° bis 56°). Aufnahmen: Pl.-Nr. 2977,

m. F. (*Hg e*-Erregung), $t = 12$; Pl. 2978, m. F. C. (*Hg k*- und *Hg e*-Erregung), $t = 9$; Pl. 2979, o. F. (*Hg q*-, *Hg k*-, *Hg e*-Erregung), Spalt 0'04, $t = 20$. Das Streuspektrum ist in den Einzelheiten in Tabelle 1 angegeben; die Intensitäten J_1, J_2, J_3 beziehen sich der Reihe nach auf die Aufnahmen o. F., m. F. C., m. F.

Tabelle 1. Äthylenimin. Streuspektrum.

ν	I_1	I_2	I_3	Zuordnung	ν	I_1	I_2	I_3	Zuordnung
24493	$\frac{1}{2}b$	—	—	$q - 2895$	22218	0?	—	0	$f - 777 (g)$
24454	2v	—	—	$q - 2934 (p)$	22153	3	3	2	$e - 785$
24413	0v	—	—	$p - 2940$	22121	6	5—6	5—6	$e - 817$
24388	7bv	—	—	$q - 3000$	22025	—	00v	00v	$e - 913?$
24354	5	—	—	$p - 2999 (o)$	21913	$\frac{1}{2}bv$	1bv	1bv	$e - 1025 (f)$
24321	2v	—	—	$q - 3067$	21852	4	3	3—4	$e - 1086$
24291	5b	—	—	$p - 3062 (o)$	21812	3	3	—	$k - 2893$
24228	2bv	—	—	$o - 3065$	21781	—	—	1	$e - 1157? (f)$
24148	2	—	—	$q - 3240 (Hg)$	21775	3	2—3	—	$k - 2930$
24114	1—2	—	—	$p - 3239$	21726	10	10	11	$e - 1213$
24071	3	—	—	$q - 3317$	21709	10	10	—	$k - 2996$
24037	$0 - \frac{1}{2}$	—	—	$p - 3316$	21657	—	—	2sb	$e - 1281$
23977	0	—	—	$o - 3316$	21646	8sb	6sb	—	$k - 3059$
23918	1	$\frac{1}{2}$	—	$k - 787$	21584	0	0	—	$i - 2932$
23887	3	2	—	$k - 818$	21520	5	3	—	$i - 2996$
23849	3	2	—	$k - 856$	21483	3	—	2	$e - 1455$
23799	00?	—	—	$k - 906?$	21462	4sbv	—	—	$k - 3242 (i)$
23695	0	—	—	$i - 821$	21466	—	—	2	$e - 1472$
23661	$\frac{1}{2}$	00	—	$i - 855$	21393	3	2—3	—	$k - 3312$
23614	3	1	—	$k - 1091$	21279	0	00	—	$i - 3237$
23488	10	10	—	$k - 1217$	21209	0	00	—	$i - 3307$
23428	1b	$\frac{1}{2}bv$	—	$k - 1277 (i)$	20048	1—2	$\frac{1}{2}$	0	$e - 2890$
23400	$\frac{1}{2}b$	00bv	—	$k - 1305$	19998	2	$\frac{1}{2}$	0	$e - 2940$
23298	4	2—3	—	$i - 1218$	19937	8	7	5	$e - 3001$
23248	3	1—2	—	$k - 1457$	19882	4sb	4sb	2sb	$e - 3056 (Hg)$
23228	3	1—2	—	$k - 1477$	19698	1sb	0sb	00sb	$e - 3240$
22348	—	—	0?	$e - 590?$	19638	1sb	0sb	00sb	$e - 3300$
22302	—	—	0?	$e - 636?$	17493	1	1	1	$c - 815$

Aus den Angaben der Tabelle 1 leitet man das folgende RAMAN-Spektrum ab:

$\lambda_r - 590 (0?) (e)$; 636 $(0?) (e)$; 786 (3) (k, f, e); 818 (6) (k, i, e, c); 855 (5) (k, i, e); 910 (00) (k, e); 1025 (1bv) (e); 1088 (4) (k, e); 1157 (1) ($e?$); 1215 (10) (k, i, f, e); 1277 (2b) (k, e); 1305 (1b) (k, e); 1456 (3) (k, e); 1475 (3) (k, e); 2893 (3) (q, k, e); 2935 (3) (q, p, k, i, e); 2998 (10) (q, p, k, i, e); 3060 (7sb) (q, p, o, k, i, e); 3240 (2sb) ($q?, p, k?, i, e$); 3311 (3) (q, p, o, k, i, e).

Dazu ist zu bemerken, daß zwar q -3240 mit einer *Hg*-Linie, k -3242 mit i -3054 zusammenfallen, daß die Existenz der Linie 3240 aber durch Auftreten bei p, i, e -Erregung gesichert erscheint.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Polarisationsmessungen an dieser Substanz zusammengestellt. Die Intensitäten J_s sind die subjektiv für $Hg\ e$ -Erregung geschätzten aus Tabelle 1; ebenso haben die Angaben p , dp als Schätzwerte zu gelten. $J = J_{\lambda} + J_{\sigma}$; $q = J_{\sigma}/J_{\lambda}$; rund geklammerte Angaben sind wegen ungünstiger Verhältnisse, eckig geklammerte wegen Überdeckung weniger verlässlich.

Tabelle 2. Äthylenimin. Polarisationsmessungen.

$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
				Pl. 469, $t = 76$		Pl. 472, $t = 102$	
		q	I	q	I	q	I
786	3	$p?$	—	—	—	—	—
818	6	0·87	41	0·81	41	0·93	41
855	5	0·88	35	0·88	35	0·87	34
1025	1b	0·87	7	0·81	8	0·93	6
1088	4	0·33	15	0·33	15	0·32	14
1215	10	0·11	80	0·11	79	0·10	80
1277	2b	0·21	17	0·21	14	0·21	19
1456	3	0·74	12	0·70	12	0·77	12
1475	3						
2893	3	p	(13)	p	(12)	p	(14)
2935	3	p	(15)	p	(16)	p	(13)
2998	10	0·20	65	0·22	70	0·17	60
3060	7sb	0·86	37	0·84	36	0·88	34

3. Pyrrolidin. $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle NH$ (Tetramethylenimin) (I. G. Farben). Nach

Stehenlassen über Ätzkali dreimalige Destillation bei herrschendem Druck über KOH . Kp_{-760} $85\cdot8^\circ$ bis $86\cdot4^\circ$ (Lit. 87°); $n_{D,20} = 1\cdot4408$. Aufnahmen auf Pl. 2945, m. F., $t = 7$; Pl. 2946, o. F., $t = 5$. Das erhaltene Streuspektrum ist in Tabelle 3 angegeben.

Das aus Tabelle 3 abgeleitete RAMAN-Spektrum ist:

$\Delta\nu = 219$ (0) (e); 262 (0) ($e?$); 303 (0) (e); 349 ($1\frac{1}{2}$) (e, c); 593 ($1\frac{1}{2}$) (k, e); 898 (6b) (k, g, f, e); 920 (2b) (k, e); 975 (1b) (k, e); 1025 (2b) (k, e); 1083 ($1\frac{1}{2}$) (k, e); 1108 ($1\frac{1}{2}$) (k, e); 1155 (0) (k, e); 1218 (1sb) (k, i, e); 1286 ($1\frac{1}{2}$ b) (k, e); 1334 (0?) (k, e); 1452 (4b) (k, f, e); 1482 (2b) (k, e); 2820 (3b) (q, k, e); 2872 (5b) (k, i, e); 2912 (3b) (q, p, k, i, e); 2958 (4sb) (q, p, k, i, e); 3304 (2b) (q, k); 3351 (2b) (q, p, o, k).

Polarisationsmessungen in Tabelle 4.

4. *N*-Methylpyrrolidin. $C_4H_8 \cdot N \cdot CH_3$ (I. G. Farben). Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck; Kp_{-760} $77\cdot6^\circ$ bis $79\cdot2^\circ$ (Lit. 79°). $n_{D,21} = 1\cdot4218$. Aufnahmen auf Pl. 2934 bzw. 2937, m. F., $t = 6$ bzw. 8; Pl. 2935, o. F., $t = 3\frac{1}{2}$; $Ugd\ m.$, $Sp\ st.$; $n = 73$.

$\Delta\nu = 228$ ($1\frac{1}{2}$) (e, c); 268 ($1\frac{1}{2}$) ($e?$); 347 (2) ($\pm e, c$); 379 (2) ($\pm e, c$); 454 (0) (e, c); 518 (1) (k, e); 573 (5) (k, i, e, c); 872 (4) (k, e); 899 (6) (k, i, g, f, e); 965 (0?) (k, e); 1005 (1) (k, e); 1036 (4) (k, e); 1113 (2) (k, e); 1153 (2) (k, e); 1205 (2) (k, e); 1243 (2) (k, e); 1285 (2) (k, e); 1336 (2) (k, e); 1390 ($1\frac{1}{2}$) (k, e); 1420 (1) (k, e); 1450 (4b) (k, e); 1476 (3b) (k, e); 2690 (1) (k, e); 2773 (8sb) (q, p, k); 2838 (2) (q, k); 2876 (2b) (k, e); 2910 (3) (q, k, e); 2940 (5b) (q, o, k, i, e); 2972 (4b) (q, p, o, k, e).

Tabelle 3. Tetramethylenimin (Pyrrolidin). Streuspektrum.

ν	I_1	I_2	Zuordnung	ν	I_1	I_2	Zuordnung
24569	0b	—	$q-2819$	22285	$\frac{1}{2}$	—	$m-3307$
24483	3—4b	—	$q-2905 (p)$	22146	$\frac{1}{2}$	0	$g-893$
24444	4b	—	$p-2909$	22096	1	0	$f-899$
24424	4b	—	$q-2964 (o)$	22043	6	6	$e-895$
24385	1b	—	$p-2968 (o)$	22020	2	2	$e-918$
24118	0	—	$k-587$	21964	$\frac{1}{2}b$	1b	$e-974$
24085	1b	—	$q-3303$	21915	3b	2b	$e-1023$
24039	1—2b	—	$q-3349 (p)$	21888	3b	—	$k-2817$
23997	0— $\frac{1}{2}$	—	$p-3356$	21860	—	$\frac{1}{2}$	$e-1078$
23939	0	—	$o-3354$	21835	5b	$\frac{1}{2}$	$e-1103, k-2870$
23806	4	—	$k-899$	21789	3b	—	$k-2916$
23783	1	—	$k-922$	21780	—	0	$e-1158$
23729	$\frac{1}{2}$	—	$k-976$	21747	4sb	—	$k-2958$
23678	$\frac{1}{2}$	—	$k-1027$	21719	—	1sb	$e-1219$
23618	1	—	$k-1087 (i)$	21652	—	$\frac{1}{2}b$	$e-1286$
23592	0?	—	$k-1113$	21645	3b	—	$i-2871$
23553	0?	—	$k-1152$	21599	1b	0	$e-1339, i-2917$
23488	$\frac{1}{2}b$	—	$k-1217$	21559	2b	—	$i-2957$
23418	$\frac{1}{2}b$	—	$k-1287$	21541	—	0	$f-1454$
23375	0?	—	$k-1330$	21489	4	4	$e-1449$
23306	0?	—	$i-1210?$	21458	2b	2b	$e-1480$
23254	4b	—	$k-1451$	21401	1—2b	—	$k-3304$
23221	3b	—	$k-1484$	21360	1—2b	—	$k-3345$
22719	$\frac{1}{2}b$	0	$e-219 (m)$	20112	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$e-2826$
22676	$\frac{1}{2}$	00	$e-262 (m)$	20065	4b	4b	$e-2873 (Hg)$
22635	$\frac{1}{2}$	0	$e-303 (m)$	20025	2	1	$e-2913$
22590	$\frac{1}{2}$	0	$e-348$	19981	4b	4b	$e-2957$
22340	$\frac{1}{2}$	0	$e-598$	17957	—	0	$c-351$

Tabelle 4. Pyrrolidin. Polarisationsmessungen.

Mittelwerte				Einzelwerte			
				Pl. 460, $t = 35$		Pl. 461, $t = 60$	
$\Delta\nu$	I_s	ρ	l	ρ	I	ρ	I
898	6b	0·11	61	0·12	58	0·10	65
975	1b	0·45	9	0·46	9	0·44	9
1025	2b	0·84	14	(—)	15	0·84	13
1083	$\frac{1}{2}$	0·80	8	(—)	8	0·80	9
1108	$\frac{1}{2}$	0·52	6	0·56	6	0·47	6
1218	1sb	0·70	11	0·71	11	0·68	11
1286	$\frac{1}{2}b$	(0·84)	7	(0·73)	7	(0·95)	8
1452	4b	0·81	22	0·83	23	0·78	21
2872	5b	0·21	58	0·20	61	0·21	55
2958	4sb	0·37	77	0·38	81	0·35	72
3304	2b	p	8	—	—	p	8
3351	2b	p	9	—	—	p	9

5. *N*-Äthylpyrrolidin. $C_4H_8 \cdot N \cdot C_2H_5$ (I. G. Farben). Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp_{710} $105 \cdot 0^\circ$ bis $107 \cdot 5^\circ$ (Lit. $Kp.$ 106°). $n_{D,21} = 1 \cdot 4309$. Aufnahmen auf Pl. 2932, m. F., $t = 6$; Pl. 2933, $t = 3 \frac{1}{2}$; *Ugd* s., *Sp* m.; $n = 67$.

$\Delta\nu = 259$ ($\frac{1}{2}$ sb) (*e*); 374 (2b) (*f*, $\pm e$, *c*); 427 (5) (*k*, *i*, $\pm e$, *c*, $+a$); 572 (2) (*f*, *e*, *c*); 805 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 859 (2) (*k*, *e*, *c*); 904 (5) (*k*, *e*); 952 (2) (*k*, *e*); 1038 (2b) (*k*, *e*); 1063 (2) (*k*, *e*); 1100 (2) (*k*, *e*); 1150 (1b) (*k*, *e*); 1200 (1) (*k*, *e*); 1240 (1) (*k*, *e*); 1283 (1b) (*k*, *e*); 1365 ($\frac{1}{2}$) (*k*, *e*); 1452 (5b) (*k*, *e*); 1485 (2) (*k*, *e*); 2561 (2) (*k*); 2720 (2) (*g*, *k*); 2783 (3b) (*g*, *p*, *k*); 2874 (3) (*k*, *i*, *e*); 2912 (4) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2942 (5) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2973 (5) (*g*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

6. *N*-Phenylpyrrolidin. $C_4H_8 \cdot N \cdot C_6H_5$ (I. G. Farben). Dreimalige Vakuumdestillation. Kp_{13} $154 \cdot 5^\circ$; $Kp_{6.6}$ $126 \cdot 5^\circ$ ($Kp_{1.1}$ 105° nach Angabe der Hersteller). $n_{D,15} = 1 \cdot 5838$. Aufnahmen auf Pl. 2951, 2952, 2953, alle m. F., $t = 6$, $t = 3$, $t = 3$ (Spalt verengert auf $0 \cdot 04$); *Ugd* m., *Sp* st.; $n = 63$.

$\Delta\nu = 184$ (1) ($\pm e$, *c*); 244 (2b) ($\pm e$, *c*); 352 (5) ($\pm f$, $\pm e$, *c*); 415 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 445 (4) (*f*, $\pm e$, *c*); 513 (1b) ($\pm e$, *c*); 617 (1) (*e*); 644 (4) (*g*, *f*, $\pm e$, *c*); 747 (3) (*g*, *f*, *e*); 774 (3) (*f*, *e*, *c*); 806 (3) (*e*); 833 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 865 (3b) (*e*); 914 (2) (*e*); 956 (8) (*f*, *e*); 990 (7) (*f*, *e*); 1033 (7) (*e*); 1174 (5) (*g*, *f*, *e*); 1184 (5) (*g*, *e*); 1224 (2) (*e*); 1245 (2) (*e*); 1284 (1) (*e*); 1349 (2) (*e*); 1371 (5) (*f*, *e*); 1404 ($\frac{1}{2}$) (*e*); 1450 (3b) (*e*); 1482 (3) (*e*); 1506 (2) (*e*); 1598 (6b) (*f*, *e*); 2835 (2) (*e*); 2872 (2) (*e*); 2926 (1) (*e*); 2972 (3b) (*e*); 3068 (4) (*f*, *e*).

7. Tetramethylenoxyd (Tetrahydrofuran).

$$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-CH_2 \end{array} \rangle O \text{ (I. G. Farben).}$$

Zweimalige Destillation. Kp_{760} $64 \cdot 2^\circ$ bis 65° (Lit. 64° bis 67°); $n_{D,21} = 1 \cdot 4060$. Aufnahmen auf Pl. 2931 (J_1) bzw. 2984 (J_2), beide o. F., Spalt $0 \cdot 06$ bzw. $0 \cdot 04$, $t = 3 \frac{1}{2}$ bzw. 17; Pl. 2930 (J_3) bzw. 2983 (J_4), beide m. F., Spalt $0 \cdot 06$ bzw. $0 \cdot 04$, $t = 6$ bzw. 24; *Ugd* s., *Sp* st. Streuspektrum ausführlich in Tabelle 5.

Tabelle 5. Tetramethylenoxyd. Streuspektrum.

ν	I_1	I_2	I_3	I_4	Zuordnung	ν	I_1	I_2	I_3	I_4	Zuordnung
24483	2b	$\frac{1}{2}$ a	—	—	<i>p</i> —2870	21991	1	2	—	—	<i>k</i> —2714
24448	2b	1	—	—	<i>q</i> —2939	21974	—	—	$\frac{1}{2}$ a	0	<i>f</i> —1021 (<i>e</i> ?)
24415	3b	5sb	—	—	<i>q</i> —2973 (<i>p</i> , <i>o</i>)	21910	4	5b	2b	5b	<i>e</i> —1028
24310	$\frac{1}{2}$ b	2b	—	—	<i>o</i> —2983	21867	—	—	$\frac{1}{2}$ a	1	<i>e</i> —1071
23856	0	—	—	—	<i>e</i> + 918	21848	4sb	8sb	(doppelt?)		<i>k</i> —2857
23789	5b	10	—	—	<i>k</i> —916	21824	—	—	0	0	<i>e</i> —1114(?)
23673	2b	3b	—	—	<i>k</i> —1032	21771	5sb				<i>k</i> —2934
23634	0	0	—	—	<i>k</i> —1071	21764		8sb	$\frac{1}{2}$ b	1b	<i>e</i> —1174
23603	1	2b	—	—	<i>i</i> —913	21731	5b				<i>k</i> —2974
23531	0	0	—	—	<i>k</i> —1174	21707	—	—	1sb	3sb	<i>e</i> —1231
23467	1sb	2sb	—	—	<i>k</i> —1238	21654	1b	2sb	—	—	<i>i</i> —2862
23252	3b	4b	—	—	<i>k</i> —1453	21574	1sb	2b	—	—	<i>i</i> —2942
23216	3b	4b	—	—	<i>k</i> —1489	21547	—	2b	0?	—	<i>i</i> —2969 (<i>f</i> , <i>g</i>)
22723	0	$\frac{1}{2}$ b	0	0	<i>e</i> —215	21486	2b	4b	1sb	4b	<i>e</i> —1452
22662	0b	$\frac{1}{2}$ b	00b	$\frac{1}{2}$ b	<i>e</i> —276	21454	2b	4b	4b	4b	<i>e</i> —1484
22344	0	$\frac{1}{2}$ b	0	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —594	20282	$\frac{1}{2}$	0	—	0	<i>e</i> —2656?
22287	—	0	—	0	<i>e</i> —651?	20216	$\frac{1}{2}$	0	—	0	<i>e</i> —2722
22129	$\frac{1}{2}$	1	0	0	<i>g</i> —910	20069	4b	5b	4b	5b	<i>e</i> —2869 (<i>Hg</i>)
22082	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}$	2	<i>f</i> —913	19974	4sb	6sb	4sb	5sb	<i>e</i> —2964
22027	7	12	6	10	<i>e</i> —911	17710	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —598

Das aus Tabelle 5 abgeleitete RAMAN-Spektrum ist:

$\Delta\nu = 215$ (0) (e); 276 ($1/2$ b) (e); 596 ($1/2$ b) (e, c); 651 (0?) (e); 913 (12) (k, i, g, f, \pm e); 964 (0) (e?); 1028 (5b) (k, f, e); 1071 (1) (k, e); 1114 (0) (e); 1174 (1b) (e); 1234 (3sb) (k, e); 1452 (4b) (k, f, c); 1486 (4b) (k, e); 2656 ($1/2$) (e); 2717 (2) (k, c); 2865 (10sb, doppelt?) (g, k, i, e); 2938 (5sb) (g, k, i); 2975 (5sb) (g, o, k, i, e).

Die Ergebnisse der Polarisationsmessungen sind in Tabelle 6 angegeben. Bei der Mittelung wurde den Angaben der Platte 464 doppeltes Gewicht zugemessen, da Platte 465 sehr starken Untergrund aufwies.

Tabelle 6. Tetrahydrofuran. Polarisationsmessungen.

$\Delta\nu$	I_s	Mittelwerte		Einzelwerte			
				Pl. 464, $t = 60$		Pl. 465, $t = 104$	
		ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
913	12	0·10	129	0·11	128	0·08	129
1028	5b	0·89	23	0·97	23	0·74	22
1071	1	(0·88)	(7)	(0·92)	(7)	(0·84)	(7)
1174	1b	(0·69)	(9)	(0·69)	(9)	(0·70)	(10)
1234	3sb	0·77	21	0·83	21	0·66	21
1452	4b	0·81	22	0·86	23	0·72	20
1486	4b	0·89	20	0·97	21	0·74	19
2865	10sb	0·20	72	0·21	74	0·19	69
2938	5	0·35	92	0·36	89	0·32	97
2975	5sb						

8. Trimethylenoxyd. $H_2C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} O$. Von Dr. L. KAHOVEC dargestellt aus

γ -Chlorpropylacetat und Kalilauge nach DERICK und BISSEL¹⁾; abweichend von der Vorschrift wurden auf 150 g KOH 35 (nicht 12) cm³ Wasser genommen, da nur so eine bei 120° noch flüssige Lauge erhalten werden konnte. Reinigung laut Vorschrift. Zweimalige Destillation; Kp.₇₆₀ 47·7° (Lit. 48° bis 50°); $n_{D,18.5} = 1.3928$ (Lit. $n_{D,18.5} = 1.3901$). Geruch ätherisch. Aufnahmen auf Pl. 3043, o. F., $t = 8$; Pl. 3044, m. F., $t = 12$; Pl. 3045, m. F. C., $t = 8$. Die Intensitätsangaben J_1, J_2, J_3 , in der das Streuspektrum enthaltenden Tabelle 7, beziehen sich auf die Aufnahmen: o. F., m. F. C., m. F.

Das aus Tabelle 7 abgeleitete RAMAN-Spektrum ist:

$\Delta\nu = 233$ ($1/2$, Band) (e); 600 (0?) (e); 836 (00?) (k, e); 935 (2b) (k, e); 983 (2b) (k, e); 1028 (12) (k, i, e); 1135 (2b) (k, e); 1178 (3b) (k, e); 1280 ($1/2$) (k, e); 1335 ($1/2$ b) (k, e); 1453 (3b) (k, e); 1495 (4b) (k, e); 2882 (10b) (p, k, i, e); 2947 (8b) (g, p, k, i, e); 2996 (5b) (p, o, k, e).

Polarisationsmessungen in Tabelle 8.

¹⁾ C. G. DERICK und D. W. BISSEL, J. Amer. chem. Soc. 38 (1916) 2483. Vgl. auch die Beschreibung in C. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 291.

Tabelle 7. Trimethylenoxyd. Streuspektrum.

ν	I_1	I_2	I_3	Zuordnung	ν	I_1	I_2	I_3	Zuordnung
24470	3	—	—	$p - 2883$	22107	00	00	0?	$e - 831$
24442	4	—	—	$q - 2946$	22068	—	—	00	$f - 927$
24408	5sb	—	—	$p - 2945 (o)$	22015	3b	3b	3b	$e - 923 (g)$
24360	$\frac{1}{2}$	—	—	$p - 2993$	21964	4b	4b	4b	$e - 974 (f)$
24299	0b	—	—	$o - 2994$	21914	12	12	10	$e - 1024$
23865	00	—	—	$k - 840?$	21825	10b	8b	—	$k - 2880 (f)$
23770	$\frac{1}{2}$ sb	0sb	—	$k - 935$	21807	—	—	2b	$e - 1131$
23722	1sb	$\frac{1}{2}$ sb	—	$k - 983$	21758	8b	9sb	3b	$e - 1180; k - 2947$
23674	10	8	—	$k - 1031$	21710	5	4	—	$k - 2095$
23567	0	00	—	$k - 1138$	21657	—	1	$\frac{1}{2}$ b	$e - 1281$
23529	$\frac{1}{2}$ sb	0sb	—	$k - 1176$	21635	3b	2b	—	$i - 2881$
23486	3	2	—	$i - 1030$	21601	—	—	$\frac{1}{2}$ b	$e - 1337$
23428	00	—	—	$k - 1280$	21570	2b	2b	—	$i - 2946$
23373	00	—	—	$k - 1332$	21488	4	3	3	$e - 1450$
23250	3b	2b	—	$k - 1455$	21444	5	4	4	$e - 1494$
23209	4sb	2sb	—	$k - 1496$	20053	5	6	6	$e - 2885$
22705	—	$\frac{1}{2}$ Band	—	$e - 233$	19987	5b	5b	5b	$e - 2951$
22338	0	00	0?	$e - 600?$	19936	3	2	2	$e - 3002$

Tabelle 8. Trimethylenoxyd. Polarisationsmessungen.

				Einzelwerte			
				Pl. 488, $t = 74$		Pl. 489, $t = 72$	
$\Delta\nu$	I_s	ρ	I	ρ	I	ρ	I
935	2b	0·68	22	0·67	23	0·68	20
983	2b	(0·84)	(28)	(0·93)	(28)	(0·74)	(27)
1028	12	0·09	142	0·09	145	0·09	139
1135	2b	[0·78]	[14]	[0·82]	[12]	[0·73]	[16]
1178	3b	0·78	22	0·81	22	0·74	22
1453	3b	0·95	18	0·94	19	0·96	17
1495	4b	0·84	22	0·82	24	0·85	20
2882	10b	[p]	[67]	[p]	[68]	p	[66]
2947	8b	p	45	p	44	p	45

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 112: Freie Drehbarkeit V (Isobutyl- und Propylenoxydderivate).

Von

O. Ballaus und J. Wagner.

(203. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 39.)

Es werden die RAMAN-Spektren von Propylenoxyd, Epihydrinalkohol (Glycid), Epichlor-, Epibrom-, Epijodhydrin, Epicyanhydrin, Epihydrincarbonsäure sowie einiger Isobutylderivate mitgeteilt. In der Diskussion der Ergebnisse werden die Spektren der strukturähnlichen Isobutyl- und Propylenoxydderivate qualitativ analysiert. Die Analyse läßt erkennen, daß mindestens in den Halogenderivaten beider Substanzreihen fast sämtliche Kettenfrequenzen verdoppelt auftreten; daraus wird in Bestätigung früherer Schlüsse gefolgert, daß die Unstarrheit der Strukturen („freie Drehbarkeit“) die Koexistenz von zwei, bei Propylenoxydderivaten vielleicht auch von drei verschiedenen Raumformen ermöglicht. Die beiden Reihen gemeinsame Besonderheit — Kettenverzweigung am β -C-Atom — und deren Auswirkung auf die Schwingungsspektren wird näher besprochen.

Im 29. Kapitel des Buches „Der SMEKAL-RAMAN-Effekt“, Ergänzungsband 1938 (zitiert als S.R.E. II), werden jene Eigenschaften der Schwingungsspektren besprochen, die von KOHLRAUSCH in der grundlegenden Arbeit¹⁾ vom Jahre 1932 erstmalig als Beweise für die Koexistenz von Rotationsisomeren im flüssigen Zustand gedeutet wurden; nach Anführung der andersgearteten Auslegung dieser spektralen Eigenschaften durch eine Reihe anderer Autoren wird das Kapitel mit der Bemerkung geschlossen, „daß zu einer endgültigen Stellungnahme eine gründliche und kritische, das Für und Wider jeder Auffassung abwägende Diskussion der ganzen Frage nötig wäre“.

Im Verfolg dieser Angelegenheit wurde es als ratsam empfunden, vorerst die experimentellen Erfahrungsgrundlagen einerseits zu sichern, andererseits zu vervollständigen; dies sollte durch Wiederholung und Verbesserung bereits vorliegender Beobachtungen, sowie durch Bereitstellung von neuem Beobachtungsmaterial, aber auch durch gewisse theoretische Vorarbeiten, die einer vertieften Deutung

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 61.

der Schwingungsspektren den Weg ebenen, erreicht werden. Zu diesem Zweck wurde im hiesigen Institut eine Anzahl von Versuchsreihen begonnen, von denen ein Teil — hierher gehören die frühere Mitteilung 96¹⁾ über aliphatische Jodderivate und die heutige Mitteilung 112 — bereits fertiggestellt ist, ein anderer Teil demnächst zur Veröffentlichung reif sein wird, ein dritter Teil aber wegen gewisser Schwierigkeiten längere Zeit zur Vollendung in Anspruch nehmen wird.

In der vorliegenden Abhandlung wird versucht, einen Beitrag zur Klärung folgender Teilfrage zu liefern: Vom Propylderivat angefangen zeigen alle primären aliphatischen Derivate $R \cdot H_2C \cdot X$ mit $X = SH, Cl, Br, J$ zwei CX -Valenzfrequenzen ω' und ω'' , die gegenüber einer Variation in der Kette R ganz unempfindlich, in der Intensität zugunsten von ω' verschieden und bezüglich ihres Abstandes so beschaffen sind, daß sie beim Übergang vom Cl -, zum Br -, zum J -Derivat auseinanderweichen. Lediglich die in β -Stellung verzweigten Isobutylderivate $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot X$ verhalten sich anders; zwar weisen auch ihre Spektren zwei CX -Valenzfrequenzen ω' und ω'' auf, jedoch ist ω'' intensiver als ω' , und außerdem nimmt ihr viel geringerer Abstand $\omega'' - \omega'$ von Cl nach Br nach J ab.

Primäre Alkylhaloide $R \cdot H_2C \cdot X$.

In β -Stellung nicht verzweigt:

In β -Stellung verzweigt:

	ω'	ω''	$\omega'' - \omega'$	ω'	ω''	$\omega'' - \omega'$
$X = Cl$	652 (7)	723 (4)	71	684 (6)	726 (10)	42
$X = Br$	562 (6)	643 (4)	81	621 (6)	651 (10)	30
$X = J$	504 (8)	594 (6)	90	582 (6)	602 (9)	20

Die Frequenz ω' wurde von KOHLRAUSCH²⁾ jener ebenen Kette zugeschrieben, bei der das substituierte Kettenende die Sesselform $\diagdown \diagup$ (trans-Form) bildet, während ω'' zur eingerollten $\diagdown \quad \diagup$ Wannen- oder cis-Form gehören soll. Zur Erklärung des andersgearteten Verhaltens beim Isobutylderivat wird darauf verwiesen, daß hier zwei Möglichkeiten für die cis-, aber nur eine für die trans-Form vorliegen [daher $J(\omega'') > J(\omega')$], daß aber in letzterem Falle die CX -Bindung der Fernwirkung zweier $C \cdot CH_3$ -Bindungen ausgesetzt ist, wodurch eine stärkere Beeinflussung von ω' zustande kommen

¹⁾ L. KAHOVEC und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 123. ²⁾ KOHLRAUSCH, loc. cit. Vgl. auch K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Mh. Chem. **63** (1933) 255.

soll. Wie das nun auch im einzelnen sein mag, jedenfalls hängt das andersgeartete Verhalten mit der Verzweigung in β -Stellung zusammen, und es schien von Interesse zu untersuchen, ob sich die gleiche Erscheinung in ähnlich gebauten Molekülen wieder einstellt. Als solche wurden die verhältnismäßig leicht zugänglichen Derivate des Propylenoxyds (vgl. Abb. 1) gewählt.

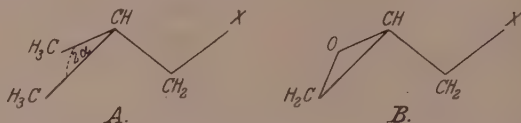


Abb. 1. Konfiguration des Isobutylhaloides A und des Epihalogenhydrins B.

Bereits LESPIEAU und GREDY¹⁾ veröffentlichten Beobachtungen an einigen Propylenoxydderivaten. Als sich aber bei dem Versuch, ihre Ergebnisse zu verwenden, Zweifel an der Vollständigkeit der in den Tables annuelles — die Originalarbeit war uns leider nicht zugänglich — wiedergegebenen Zahlen einstellte, waren wir genötigt, uns die Versuchsdaten selbst zu beschaffen. Im Anhang teilen wir die RAMAN-Spektren mit von den festen Substanzen Epicyanhydrin und Epihydrincarbonensäure, von den flüssigen Substanzen: Epihydrin-alkohol, Epichlor-, -brom-, -jodhydrin und von Propylenoxyd; ferner die Ergebnisse von Wiederholungsmessungen an Isobutylamin, -chlorid, -bromid. Von sehr großem Nutzen bei der genauen Ermittlung dieser sehr linienreichen Spektren war uns dabei die Möglichkeit, auch mit einem Spektrographen großer Dispersion arbeiten zu können; wir verdanken dies der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die den Zeißschen „Spektrographen für Physiker“ zur Verfügung gestellt hat.

Diskussion der Ergebnisse.

A. Die Isobutylderivate.

Denkt man sich im Isobutylderivat die CX-Bindung immer lockerer, die Masse X immer schwerer werdend, dann gelangt man auf stetigem Wege zum Isobutylradikal, in dessen Spektrum daher die Derivatspektren übergehen müssen. Zum besseren Verständnis dieses Überganges sind aber einige Bemerkungen zum Spektrum des Isobutans Nr. 8, das jenes seines Radikals $(H_3C)_2HC \cdot CH_2$ vertritt,

¹⁾ R. LESPIEAU und B. GREDY, Bull. Soc. chim. France **53** (1933) 769.

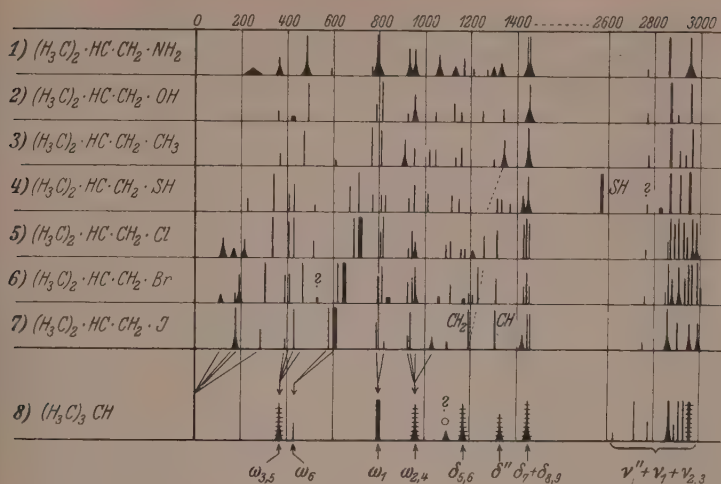


Abb. 2. Die RAMAN-Spektren der Isobutylderivate Nr. 1 bis 7 und des Isobutans Nr. 8.

vorauszuschicken. — Befinden sich die H -Atome der Methylgruppen in der für die höchstmögliche Symmetrie C_{3v} notwendige Lage, dann gilt für Isobutan die Frequenzverteilung der Tabelle 1.

Tabelle 1. Abzählung für Isobutan.

Klasse	Symmetrie		Auswahl	Abzählung		
	C_3^z	σ_v		Kette	Methingruppe	Methylgruppe
A_1	s	s	p	M_z	ν''	5
A_2	s	as	v	ia	—	4
E	e	e	dp	M_\perp	δ''	9

Die Bezifferung der Kettenfrequenzen entspricht der in S.R.E. II für die Schwingungsgleichungen Nr. 15, S. 70 und Schwingungsbilder in Abb. 8, S. 69 verwendeten. Die zur Methingruppe CH gehörige Valenz- und Deformationsfrequenz sind mit ν'' und δ'' bezeichnet. Zur näheren Kennzeichnung der zu den Methylgruppen gehörigen neun einfachen und neun entarteten Schwingungen beziehen wir uns auf das in Mitteilung 84¹⁾ diskutierte Verhalten der CH -Schwingungen im Methylderivat. Dieses weist zwei einfache und drei entartete CH -

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 36.

Schwingungen auf, deren Frequenzen hier statt mit $\omega_1 \omega_{2,3} \omega_{5,6} \omega_7 \omega_{8,9}$ zur Vermeidung von Verwechslung mit Kettenfrequenzen mit $\nu_1 \nu_{2,3} \delta_{5,6} \delta_7 \delta_{8,9}$ bezeichnet werden sollen. Beim Aufbau eines Systems $X_2CH \cdot CH_3$ mit zunächst nur einer CH_3 -Gruppe und der Symmetrieebene σ_c spalten die entarteten Schwingungen auf und man erhält die Verteilung:

$$(s) A_1: \delta_5 \delta_7 \delta_9 \nu_1 \nu_3$$

$$(as) A_2: \delta_6 \delta_8 \delta_{10} \nu_2$$

wobei die zusätzliche Frequenz δ_{10} der im Methylderivat zur Rotation führenden Bewegung entspricht. Da aber im obigen System die Eigensymmetrie C_{3v} der Methylgruppe direkt gar nicht gestört wird, wird, wenn die Koppelung mit den Kettenschwingungen nicht zu eng ist, die obige Aufspaltung unter Umständen nur sehr gering sein und daher gelten:

$$\delta_5 \approx \delta_6 \approx \delta_{5,6}, \delta_8 \approx \delta_9 \approx \delta_{8,9}, \nu_2 \approx \nu_3 \approx \nu_{2,3}.$$

Ersetzt man nun in $X_2CH \cdot CH_3$ auch die beiden X -Atome durch CH_3 -Gruppen, so gelangt man zum Isobutan C_{3v} ; in diesem vollführen die zwei neuen Methylgruppen ganz die gleichen Schwingungsbewegungen, nur daß jetzt infolge der durch die neue C_3 -Achse ermöglichten Phasendifferenzen die Klasse E auftritt, in der jede Schwingungsform mit sich selbst entartet. Daher erhält man für die neun Frequenzen der Tabelle 1:

$$E: \nu_{11} \nu_{2,2} \nu_{3,3} \delta_{5,5} \text{ bis } \delta_{10,10}.$$

Ist aber die Koppelung der CH -Schwingungen verschiedener Methylgruppen sehr lose (vgl. die Verhältnisse bei den Tetramethylmethanderivaten $C(CH_2X)_4$ in Mitteilung 109¹⁾) und die Koppelung mit den Kettenschwingungen dieser Klasse E nicht sehr stark, dann werden die Frequenzhöhen nur wenig geändert und günstigsten Falles gilt: $\nu_{11} \approx \nu_1$; $\nu_{2,2} \approx \nu_2 \approx \nu_3 \approx \nu_{3,3}$ usw.; d. h., man erhält wieder die ursprünglichen Methylfrequenzen $\nu_1 \nu_{2,3} \delta_{5,6} \delta_7 \delta_{8,9}$, vermehrt um die „Rotation“ δ_{10} , die aber, wenn sie überhaupt infolge Behinderung der „freien Drehbarkeit“ einer endlichen Frequenz entspricht, vermutlich sehr tief liegt. Die Höhe dieser zu erwartenden Methylfrequenzen wird, ähnlich wie etwa im Methylalkohol (vgl. dazu Abb. 1 und 3 in Mitteilung 84), ungefähr die folgende sein:

$$\delta_{5,6} \approx 1200; \delta_7 \approx 1360; \delta_{8,9} \approx 1450; \nu_1 \approx 2940; \nu_{2,3} \approx 2980.$$

¹⁾ O. BALLAUS und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 165.

Den obigen Ausführungen entspricht die am unteren Rand der Abb. 2 durchgeführte Zuordnung im Isobutanspektrum, wobei aber das Gebiet der CH -Valenzfrequenzen als durch Obertöne bzw. Fermi-resonanz gestört anzusehen ist.

Versucht man nun in der gleichen Abbildung den Übergang von den Spektren der Isobutylderivate zum Kettenspektrum des Isobutans zu bewerkstelligen, so erweist es sich teils (für ω_6 und ω_1) als unvermeidlich, teils (für $\omega_{3,5}$ und $\omega_{2,4}$) als sehr wahrscheinlich, daß man doppelt so viel Übergangslinien zu ziehen hat, als eigentlich zu erwarten wären. Oder anders ausgedrückt: Geht man vom Isobutan zum Isobutylderivat über, dann liefern die entarteten Schwingungen nicht zwei, sondern vier verschiedene Frequenzen und die einfachen Schwingungen nicht eine, sondern zwei. Je genauer die Spektren untersucht wurden (Verwendung von Spektrographen großer Dispersion, z. B. bei Nr. 5 und 6), um so deutlicher ist dieser Befund. Er wird sich kaum anders erklären lassen als durch KOHLRAUSCHS Auslegung, daß nämlich das starre Isobutan nur eine Raumform besitzt, während in den nichtstarken Isobutylderivaten durch Betätigung der Drehbarkeit um die $CH-CH_2$ -Achse mindestens zwei Raumformen realisiert sind.

Nur im tiefen Frequenzbereich der Deformationsschwingungen der Ketten wurden zu wenig Frequenzen beobachtet; wenn zwei Molekülformen koexistieren, sollten dort sechs Frequenzen vorhanden sein, und im Isobutyldradikal gegen Null gehen. Dazu ist aber zu bemerken, daß erstens der Bereich $\Delta\nu=0$ bis $\Delta\nu=100\text{ cm}^{-1}$ meist ununtersucht bleibt und daß zweitens die Γ -Schwingungen der Kette erfahrungsgemäß häufig nur schwach RAMAN-aktiv sind.

Die in Abb. 2 und auch in der nachfolgenden Abb. 3 durch punktierte Linienzüge verbundenen Frequenzen im Gebiet 1160 bis 1340 ordnen wir der Knickschwingung der Methylengruppe in $C\cdot CH_2\cdot X$ zu; die gleiche Abhängigkeit vom Substituenten X hinsichtlich Frequenzhöhe und Intensität findet man auch in den Äthyl- und Methylenderivaten (dort mit ω_8 bezeichnet, vgl. Mitteilung 107)¹).

B. Derivate des Propylenoxyds.

Die Spektren Nr. 1, 3, 4, 5 und 6 der Abb. 3 stammen aus dem Anhang dieser Mitteilung, das jedenfalls unvollständige Spektrum Nr. 2 von LESPIEAU und GREDY (loc. cit.), und Nr. 7 aus Mitteilung 111

¹) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 69.

(vgl. die vorangehende Arbeit von KOHLRAUSCH und REITZ). Da das Verständnis der Spektren Nr. 1 bis 5 wieder durch den spektralen Übergang zum Propylenoxydradikal $C_2H_3O \cdot CH_2$ erreicht werden soll, ist vorerst die Analyse des Propylenoxydspektrums, das dessen Stelle vertritt, durchzuführen.

Dieses muß zunächst δ -Frequenzen der Methylgruppe aufweisen; wir ordnen sie. ähnlich wie im Abschnitt A, den in Abb. 3 mit Stern gekennzeichneten Linien 1166 (3), 1368 (0), 1456 (3b) zu, wobei letztere Frequenz anscheinend mit δ -Frequenzen des Äthylenoxyd-

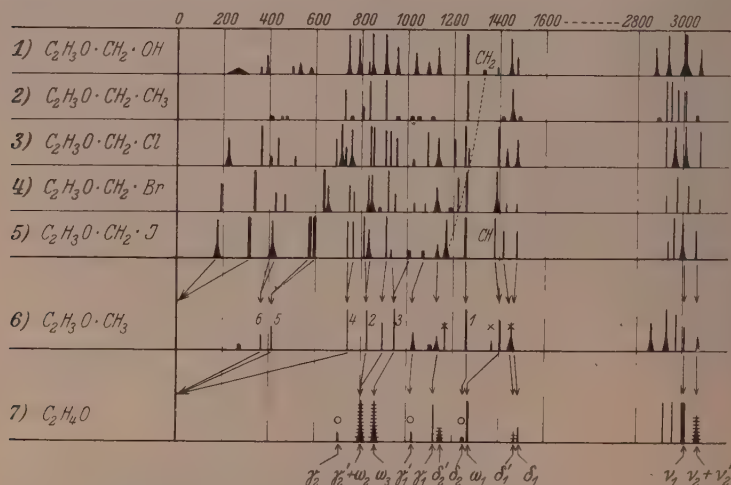


Abb. 3. Die RAMAN-Spektren der Derivate des Propylenoxyds Nr. 1 bis 5, des Propylenoxyds selbst Nr. 6 und des Äthylenoxyds Nr. 7.

ringes zusammenfällt. Das restliche Spektrum muß ohne Überkreuzung der Übergangslinien — wegen Symmetrielosigkeit sind alle Schwingungen von gleicher Rasse — in das des Äthylenoxydradikals überführbar sein. Das Spektrum des Äthylenoxyds selbst wurde in der vorangehenden Mitteilung analysiert; das Ergebnis ist am unteren Rand der Abb. 3 eingetragen, wobei die zu den Klassen B_1 und A_2 gehörigen γ -, δ - und ν -Frequenzen gestrichelt wurden. Es wird die naheliegende Annahme gemacht, daß im Äthylenoxydradikal die jeweils tiefsten der γ - und δ -Frequenzen, das ist $\gamma_2 = 704$ und $\delta'_2 = 1156$ entsprechend dem Fehlen einer CH -Bindung nicht vorhanden sein sollten.

Denkt man sich nun im Spektrum 7 die Linien γ_2 und δ'_2 im Spektrum 6 die gesternten Linien sowie die etwas unsichere schwache Linie bei 1102 entfernt, dann ist der Übergang von 6 nach 7 zwangsläufig. Somit sind die im Spektrum Nr. 6 mit ω_1 bis ω_6 bezeichneten Linien als Ketten-, alle anderen als *CH*-Frequenzen anzusprechen: wobei zunächst allerdings unentschieden bleibt, ob ω_2 zu $\Delta\nu = 828$ (5) oder zu $\Delta\nu = 896$ (3) gehört. Wir entscheiden uns wegen der größeren Lagenkonstanz von $\Delta\nu \sim 900$ in den Spektren Nr. 1 bis 5 für $\gamma = 896$ und $\omega_2 = 828$. Die Linie $\Delta\nu = 1406$ (3) ordnen wir der Methingruppe (im Isobutylderivat $\Delta\nu \approx 1320$, vgl. Abschnitt A) zu.

Ist einmal die Zuordnung im Spektrum des Propylenoxyds gefunden, dann ist der Übergang von den Spektren Nr. 1 bis 5 in Abb. 3 zum Spektrum 6 wieder mehr oder weniger zwangsläufig. Auch hier kommt man (abgesehen vom tiefsten Frequenzgebiet) in die Zwangslage, alle Übergangslinien, die in Nr. 6 zu Kettenfrequenzen führen, doppelt zeichnen zumüssen; nur bei der Pulsationsschwingung ω_1 ist dies nicht der Fall, hier aber auch nicht zu erwarten: Denn wenn ω_1 gegen einen so groben Eingriff, wie es die Substitution am Ring ist, unempfindlich ist, kann man von dem viel geringeren Unterschied, der zwischen der Struktur zweier Rotationsisomeren besteht, noch viel weniger einen Einfluß auf ω_1 gewärtigen.

C. Vergleich zwischen den Isobutyl- und Propylenoxydderivaten.

Will man einen Vergleich ziehen zwischen den Spektren der Abb. 2 und 3, so muß man sich zuerst jene spektralen Unterschiede vergegenwärtigen, die auf die Ringbildung beim Übergang von der Struktur *A* zu der von *B* in Abb. 1 zurückzuführen sind. Dabei tritt für die am Ringsystem beteiligten Bindungen eine starke Veränderung in der Verteilung der *CH*- und Kettenfrequenzen ein. Bezüglich der die *CH*-Frequenzen betreffenden Verschiebungen verweisen wir auf die Aussagen der Tabellen D_1 und D_2 in der vorangehenden Mitteilung: die Veränderung des Kettenspektrums verfolgen wir an dem leicht berechenbaren Verhalten der folgenden Modelle: Mit den für ein gleichschenkliges Dreieck gültigen Formeln Nr. 6 in S.R.E. II, S. 65, bestimmen wir die Kettenfrequenzen für den Übergang der offenen propanähnlichen Kette $H_2C' \cdot CH_2 \cdot CH_2$ zum geschlossenen Cyclopropan, wobei sich gleichzeitig der Dreieckswinkel 2α verkleinern und die Kantenkraft f' vergrößern soll. Wir setzen $f(C' \cdot C) = 4 \cdot 58$, $f' = k \cdot f$, winkelerhaltende Kraft $d = 0$, $m = M = 14$. Man erhält dann:

für	Modell					Molekül	
	$\begin{cases} k=0.1 \\ \alpha=54^\circ \end{cases}$	0.25 48°	0.50 42°	0.75 36°	1.00 30°	Propan	Cyclopropan
$\omega_1 =$	940	985	1065	1130	1185	867	1186
$\omega_2 =$	228	392	567	712	840	375	864
$\omega_3 =$	1042	993	944	886	840	1054	864

Am stetig veränderlichen Modell erkennt man, daß, in Übereinstimmung mit der Symmetrieüberlegung, die Frequenzverteilung des Cyclopropan aus der des Propans derart entsteht, daß die Frequenzen ω_1 und ω_2 der symmetrischen Schwingungen zunehmen, und die Frequenz ω_3 der antisymmetrischen Schwingung abnimmt, bis sie mit ω_2 entartet.

Berücksichtigt man diese durch den Ringschluß erzwungenen Unterschiede, dann erkennt man die nach der Ähnlichkeit der Strukturen *A* und *B* in Abb. 1 bereits erwartete Ähnlichkeit der Spektren in den Abb. 2 und 3. Besonders augenfällig ist sie natürlich für jene Frequenzen, die man als mehr oder weniger charakteristisch für die Bindungen der den beiden Strukturen gemeinsamen Gruppe $CH \cdot CH_2 \cdot X$ ansehen kann; dies zeigt die folgende Gegenüberstellung von Frequenzen aus den beiden Abbildungen:

		Kettendeformation		CX-Valenz		$\delta(CH_2)$
$X = Cl$	Abb. 2	219 (2 b)	336 (5)	$\omega' = 689$ (6)	$\omega'' = 726$ (10)	1263 (2)
	Abb. 3	222 (3 b)	369 (8)	694 (2)	719 (6 b)	1265 (3)
$X = Br$	Abb. 2	192 (3)	304 (8)	621 (6)	653 (10)	1227 (4)
	Abb. 3	197 (3)	339 (9)	643 (8)	655 (3 b)	1220 (4)
$X = J$	Abb. 2	175 (4 b)	284 (2)	582 (6)	602 (9)	1193 (8)
	Abb. 3	180 (4 b)	317 (10)	584 (8)	603 (8)	1170 (6 b)

Die zu vergleichenden Zahlen sind in der 1. und 4. Reihe fast identisch, in der 2. Reihe um einen nahezu konstanten Betrag (34 cm^{-1}) gegeneinander verschoben, in der 3. und 5. Reihe bis auf je eine Ausnahme wieder nahezu gleich.

Eine Erwartung hat sich jedoch nicht erfüllt: Die in der Einleitung besprochene und durch Zahlen belegte Regelmäßigkeit der Isobutylderivate in bezug auf die Intensitäten und Differenzen der CX-Valenzfrequenzen ω' und ω'' ist bei den Propylenoxydderivaten nicht, oder nicht so ohne weiteres zu sehen. Vielleicht kann man aber hierfür eine Erklärung finden: Wenn nämlich wirklich, so wie

KOHLRAUSCH versuchsweise annahm, bei den Isobutylderivaten die höhere Frequenz ω'' zur geschlossenen cis-Form gehört und ihre höhere Intensität nur dem Umstand verdankt, daß es für die offene trans-Form nur eine, für die cis-Form jedoch zwei Einstellmöglichkeiten gibt, dann ist bei der Übertragung dieser Verhältnisse auf die Propylenoxydderivate zu bedenken, daß hier die beiden cis-Formen nicht ununterscheidbar sind. Denn das eine Mal steht die bewegliche CX-Bindung in der gleichen Ebene mit der C·O-, das andere Mal mit der C·C-Bindung. Im ersteren Falle wird ein „Ring“ gebildet wie bei der cis-Form, z. B. des Äthylenchlorhydrins $HO \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$. im zweiten Fall wie bei der cis-Form des Propylchlorids $H_3C \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$; an diesen Vergleichssubstanzen, deren Spektren bekannt sind, sieht man aber deutlich, daß es für ω'' (CX) nicht gleichgültig ist, ob die Bindung CX einer C·O- oder einer C·C-Bindung gegenüber steht. Es gelten nämlich die Zahlen:

	ω'	ω''		ω'	ω''
In $H_3C \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$	648 (8)	726 (5)	für $X = Br$	563 (10)	647 (7)
$HO \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$	657 (9)	747 (4)		567 (7)	666 (4)

Beim Übergang der endständigen Methylgruppe in die Oxydgruppe ändert sich die trans-Frequenz ω' im Mittel um 1 %, die cis-Frequenz ω'' aber um rund 3 %.

Es ist also denkbar, daß man, wenn man mit noch größerem Auflösungsvermögen spektroskopieren würde, eine weitere Aufspaltung der CX-Valenzfrequenzen in Abb. 3 erzielen könnte; in diesem Falle könnten Intensitätsverteilung und Frequenzdifferenzen recht verschieden sein von den hier bei nicht völlig erreichter Frequenztrennung gefundenen.

Anhang.

1. Epihydrinalkohol (Glycid). $O \begin{array}{l} \swarrow CH_2 \\ | \\ \searrow CH \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}$ Darstellung: $\frac{1}{2}$ Mol

Peressigsäure wurde in ätherischer Lösung unter Kühlung mit $\frac{1}{2}$ Mol Allylalkohol versetzt; nach 6 Tagen mit KOH neutralisiert, getrocknet und fraktioniert. Dreimalige Destillation. Kp.₂₅ 73° bis 75° (Lit. Kp.₂₅ 75°). $n_{D, 20} - 1.4261$. Dickflüssig. Pl. 3016 und 3016a, m. F., $t = 9$ und 14; Pl. 3017, o. F., $t = 9$. Trotz Zähflüssigkeit und einer Störung durch langsame Blasenbildung gute Streuspektren mit nur schwachem Untergrund. Wieder ein Beispiel, daß Zähigkeit und Untergrund nicht in direktem Zusammenhang stehen; wohl aber dürfte die Verwaschenheit (Zeichen v) der Linien mit ihr bzw. mit der Assoziation zusammenhängen.

$\Delta\nu = 257$ ($\frac{1}{2}$; Band, etwa 90 cm^{-1} breit) (e); 359 ($\frac{1}{2}$) (e); 392 (2b) (e, c); 501 ($\frac{1}{2}$) (e); 537 (1v) (e, c); 581 ($\frac{1}{2}$ b v) (e); 745 (5 b v) (k, f, e, c); 792 (4 b v)

(*k, i, e, c*); 832 (1) (*k, e*); 843 (5b ν) (*k, e*); 903 (7b ν) (*k, e*); 957 (3b ν) (*k, e*); 1035 (2b ν) (*k, e*); 1089 (1b) (*k, e*); 1137 (3b ν) (*k, e*); 1258 (10) (*k, e*); 1329 (0) (*k, e*); 1396 (1 $\frac{1}{2}$ b ν) (*k, e*); 1451 (4b ν) (*k, e*); 1477 (2) (*k, e*); 1638 (1) (*e*); 2874 (3sb) (*k, e*); 2932 (8b) (*q, p, k, i, e*); 3005 (10sb) (*q, k, e*); 3070 (3b ν) (*p, o, i, e*).

Die Frequenz 1638 (1) gehört zu einer geringen Verunreinigung durch Allylalkohol [$\alpha(C:C)=1644(10)$]: von der nächst stärksten Linie dieser Substanz, nämlich 1285 (7), ist schon nichts mehr zu bemerken. LESPIEAU und GREDY (loc. cit.), deren ausführliche Mitteilung in Bull. Soc. chim. France uns leider nicht zugänglich war, erhielten ein nach den Angaben der Tables annuelles offenbar unvollständiges Spektrum, welches nur 17 statt 25 Linien enthält, von denen 908 und 2930 als mittelstark, 1265 als stark, alle anderen als sehr schwach bezeichnet werden.

2. Propylenoxyd. $O \begin{array}{l} CH_2 \\ \diagdown \\ CH \cdot CH_3 \end{array}$ (Heyl, vorm. Fraenkel-Landau). Fünf-

malige Fraktionierung bei Normaldruck. Kp. 35° (Lit. 34°2'). $n_{D, 20} = 1.3641$. Pl. 2836, m. F., $t=14$; Pl. 2837, o. F., $t=9$; Ugd m., Sp st.; $n=52$.

$\Delta\nu=277(0)(e)$; 371 (1) (*e, c*); 416 (2) (*k, e, c*); 467 (00?) (*k?*, *e?*); 508 (00) (*e*); 600 (00) (*e*); 745 (5) (*k, e, c*); 828 (5) (*k, e, c*); 896 (3) (*k, e*); 950 (6) (*k, e*); 1023 (2b) (*k, e*); 1102 (1 $\frac{1}{2}$) (*k, e*); 1135 (1b) (*k, e*); 1166 (3) (*k, e*); 1263 (7) (*k, e*); 1368 (0) (*k, e*); 1406 (3) (*k, e*); 1456 (3b) (*k, e*); 2864 (3b) (*p, k, i*); 2929 (7b) (*q, o, k, i, e*); 2975 (4) (*q, k, i, e*); 3006 (2) (*q, o, k, e*); 3065 (1b) (*p, o, k*).

Bisherige Beobachtungen scheinen nicht vorzuliegen.

3. Epichlorhydrin. $O \begin{array}{l} CH_2 \\ \diagdown \\ CH \cdot CH_2 \cdot Cl \end{array}$ (Kahlbaum). Dreimalige Destilla-

tion. Kp.₇₀ 47°4' bis 48°4'; Kp.₇₆₀ 118° bis 119° (Lit. Kp.₇₆₀ 117°); $n_{D, 23} = 1.4363$. Pl. 2728, m. F., $t=14$; Pl. 2729, o. F., $t=9$; Ugd s., Sp st.; $n=67$.

$\Delta\nu=222(3b)(e, c)$; 369 (8) (*i, g, f, e, c, +b*); 409 (1) (*e*); 441 (3) (*e, c, +b*); 515 (1) (*k, e*); 694 (3) (*k, g, e*); 723 (7b) (*k, g, f, \pm e, c*); 760 (4b) (*k, e, c*); 845 (5b) (*k, e, c*); 904 (4) (*k, e*); 924 (4) (*k, e*); 958 (3) (*k, e*); 1033 (0) (*k, e*); 1092 (4) (*k, f, e*); 1138 (3b) (*k, i, e*); 1206 (3) (*k, e*); 1250 (8b) (*k, e*); 1395 (5) (*k, i, f, e*); 1434 (2b) (*k, e*); 1479 (3b) (*k, e*); 2924 (5) (*q, k, i, e*); 2964 (6b) (*q, p, k, e*); 3010 (5b) (*k, i, e*); 3068 (4) (*p, o, k, e*).

Gegenüber den Aufnahmen von LESPIEAU und GREDY (Tables annuelles) zeigen die unseren, die besser durchexponiert sind, mehr Einzelheiten; sonst herrscht gute Übereinstimmung (vgl. weiter unten Nr. 11).

4. Epibromhydrin. $O \begin{array}{l} CH_2 \\ \diagdown \\ CH \cdot CH_2 \cdot Br \end{array}$ (Heyl, vorm. Fraenkel-Landau).

Zweimalige Destillation. Kp.₆₀ 63°0' bis 64°4'; Kp.₇₆₀ 131° bis 138°. (Lit. 130° bis 140°). $n_{D, 23} = 1.4780$. Pl. 2735 bzw. 2736, m. F., Sp. 0.06 bzw. 0.04, $t=12$ bzw. $t=18$; Pl. 2737, o. F., $t=5$; Ugd m./st., Sp st.; $n=60$.

$\Delta\nu=197(3)(f, \pm e)$; 339 (9) (*k, i, f, \pm e, c*); 427 (2) (*k, e*); 468 (2) (*k, \pm e*); 643 (10ssb, doppelt?) (*k, i, g, f, -e, c*); 755 (3) (*k, f, e*); 776 (2) (*k, e, c*); 835 (3) (*k, e*); 847 (3) (*k, e*); 883 (0) (*k, e*); 915 (5) (*k, e*); 947 (2) (*k, e*); 1033 (1) (*k, e*); 1080 (1) (*k, e*); 1136 (3b) (*k, e*); 1195 (0) (*k*); 1220 (4) (*k, e*); 1255 (7b) (*k, e*); 1390 (7b)

(k, j, e): 1430 (1) (k, e); 1478 (1) (k, e); 2925 (2) (g, k, e); 2968 (4) (g, p, o, k, e); 3020 (3) (e); 3071 (1) (k, e).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von LESPIEAU und GREDY, vorausgesetzt, daß das Fehlen der wichtigen Linie $\Delta\nu = 1255$ (7b) in den Tables annuelles nur ein Versehen ist (vgl. weiter unten Nr. 11).

5. Epijodhydrin. $O \begin{cases} \nearrow CH_2 \\ | \\ \searrow CH \cdot CH_2 \cdot J. \end{cases}$ Darstellung: Epichlorhydrin wurde

mit KJ und Alkohol unter Rückfluß gekocht; das durch Eingießen in Wasser abgeschiedene Dijodhydrin wurde in ätherischer Lösung mit $NaOH$ zum Epijodhydrin umgesetzt, fraktioniert und mit Hg entfärbt. Kp_{11} 51.5° bis 52.5° (Lit. Kp_{12} 53° . Kp_{24} 62°). Pl. 2768. m. F., $t = 8$; Pl. 2769, m. F. C., $t = 5$; Ugd s., Sp st.; $n = 60$.

$\nu = 180$ (4b) ($\pm e, c$); 317 (10b) ($k, i, g, f, \pm e, c$); 419 (4b) (k, f, e); 596 (10, ssb, doppelt?); ($k, i, g, f, \pm e, c, + b$); 746 (4) (k, e); 769 (4) (k, e); 817 (5) (k, e, c); 837 (3b) (e); 912 (5) (k, i, e); 932 (1) (k, e); 1017 ($1/2$) (k, e); 1069 ($1/2$) (e); 1134 (1b) (k, e); 1170 (6b) (k, i, g, e); 1253 (8) (k, e); 1383 (6) (k, f, e); 1421 (3) (k, e); 1478 (3) (k, e); 2934 (2) (k); 2960 (6) (k, i, c); 3000 (4b) (k, e); 3054 (3 sb) ($k, e?$).

Anderweitige Beobachtungen liegen unseres Wissens nicht vor (vgl. weiter unten Nr. 11).

6. Epicyanhydrin. $O \begin{cases} \nearrow CH_2 \\ | \\ \searrow CH \cdot CH_2 \cdot CN. \end{cases}$ Darstellung aus Epichlorhydrin und

wässriger KCN -Lösung unter Kühlung. Zweimal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 167° bis 168° (Lit. 162°). Bisherige Beobachtung: keine. Aufnahme in der Festkörperapparatur F_1 (Aufstrahlungsmethode, Hg e-Erregung) auf Pl. 371, $t = 96$, Pl. 375, $t = 121$ mit (wegen des geringen Streuvermögens der Substanz) nur dürftiges Ergebnis.

$\Delta\nu = 589$ (00), 630 (0), 759 (0), 798 (1), 881 (00), 1022 ($1/2$), 1082 ($1/2$), 1247 (00), 1271 ($1/2$), 1414 (00), 1447 (00), 2246 (1), 2936 ($1/2$), 3000 ($1/2$).

7. Epihydrincarbonsäure. $O \begin{cases} \nearrow CH_2 \\ | \\ \searrow CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH. \end{cases}$ Darstellung durch

Verseifen des Epicyanhydrins mit konzentrierter Salzsäure in der Hitze. Zweimal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 234° (Lit. 225°). Aufnahme in der Festkörperapparatur F_2 (komplementäre Filter, Hg k-Erregung), Pl. 106 bzw. 107, $t = 48$ bzw. 96, Ergebnis wenig befriedigend. Aufnahme in Apparatur F_1 , Pl. 385, $t = 122$, Ergebnis etwas besser.

$\nu = 498$ (0) (e); 634 (1) (e); 713 (1) (e); 807 (3) (k, e); 831 ($1/2$) ($k?$); 900 (2) (e); 1020 ($1/2$) (k, e); 1091 (2b) (k, e); 1208 (0) (k, e); 1273 ($1/2$) (k, e); 1302 (0) (e); 1414 (2b) (k, e); 1450 (2b) (k, e); 1654 (2b) (e); 2914 (4b) (k, i, c); 2931 (4b) (k, i, e); 2987 (3b) (k, e).

8. Isobutylamin. $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot NH_2$ (Kahlbaum). Viermal bei herrschendem Druck destilliert, zuletzt in Stickstoffstrom in das RAMAN-Rohr, das abgeschmolzen wurde. Die letztere Vorsichtsmaßregel gestattete auch eine Aufnahme mit ungefiltertem Licht, so daß genauere Aussagen über die CH - und NH -Frequenzen erhalten werden. Pl. 3030, o. F., $t = 20$; Pl. 3031, m. F., $t = 32$, beide

Male mit verengertem (0'04) Spalt: die Ergebnisse wurden mit den seinerzeit auf Pl. 554, 558. beide m. F., erhaltenen zusammengezogen zu einem Streuspektrum mit 57. meist breiten und verwaschenen Linien auf mittelstarkem Untergrund.

$\lambda\nu = 245$ (1. Band, etwa 90 cm^{-1} breit): 361 (2b) (k, e); 482 (5b) (k, f, — e, e); 591 ($1\frac{1}{2}$ b) (e); 766 ($1\frac{1}{2}$ b) (—); 795 (5sb) (k, g, j, e, e); 930 (3sb) (k, e); 957 (3b) (k, e); 1061 (2b) (k, f, e); 1127 (1b) (k, e); 1172 (2) (k, e); 1212 ($1\frac{1}{2}$) (k, e); 1267 ($1\frac{1}{2}$) (e); 1297 ($1\frac{1}{2}$ b?) (e); 1330 (1sb) (e); 1455 (6b, doppelt?) (k, f, e); 2771 ($1\frac{1}{2}$) (k); 2865 (8) (p, k, i, e); 2959 (7sb) (q, p, k, i, e); 3326 (5sb) (q, k, i, e); 3386 (3sb) (q, p, o, k, i, e).

9. Isobutylbromid. Aufnahmen m. F. und o. F. mit dem großen „Zeiß-Spektrographen für Physiker“ und der zugehörigen längstbrennweitigen Kamera. Gegen unsere früheren Aufnahmen ergaben sich wesentlich mehr Einzelheiten. $n = 95$.

$\lambda\nu = 113$ ($1\frac{1}{2}$ b) (k, e); 177 (1) (e); 192 (3sb) (i, — e); 304 (8) (k, i, f, — e); 393 (4) (k, i, — e); 417 (3) (k, i, — e); 468 (5) (k, — e); 531 (0?) (k, e); 621 (6) (k, f, — e); 653 (10) (k, i, f, — e); 800 (3) (k, e); 812 (4) (k, i, e); 842 (0b) (k, e); 926 (2) (k, e); 945 (3) (k, e); 959 (4b) (k, e); 1060 ($1\frac{1}{2}$) (k, e); 1107 (2) (k, e); 1167 (0) (k, e); 1197 ($1\frac{1}{2}$) (k); 1204 ($1\frac{1}{2}$) (k, e); 1227 (4) (k, e); 1308 (3) (k, e); 1429 (2) (k, e); 1444 (3) (k, e); 1458 (2) (k, e); 2760 ($1\frac{1}{2}$) (q, p, k); 2849 (1) (k); 2868 (8) (p, k, i, e); 2880 (3b) (p, k); 2906 — 10 (4) (k, i, e); 2934 (3) (q, k); 2950 (8) (q, k, i); 2962 — 8 (8) (q, k, i, e); 2994 (5) (q, k); 3002 (2) (q, p, k).

10. Isobutylchlorid. Aufnahmen m. F. und o. F. mit großer Dispersion. $n = 89$.

$\lambda\nu = 121$ (2b) (k, e); 164 (1v) (e); 219 (2b) (— e); 336 (5) (— e); 407 (4) (k, — e); 428 (5) (k, i, f, — e); 520 (2) (k, i, e); 689 (6) (k, i, f, — e); 726 (10) (k, f, — e); 804 (3) (k, e); 819 (5) (k, i, f, e); 926 (1) (k, e); 946 (3) (k, e); 961 (2b) (k, e); 1091 (2) (k, f, e); 1116 (2) (k, e); 1158 (1) (k, e); 1174 (1) (k, e); 1212 ($1\frac{1}{2}$ sb) (k, e); 1263 (2) (k, e); 1316 (3) (k, e); 1435 (4) (k, f, e); 1446 (5) (k, g, f, e); 1461 (4) (k, f, e); 2762 ($1\frac{1}{2}$) (q, k); 2863 (2) (k); 2875 (6) (q, k, i, e); 2898 (4) (k, e); 2908 (6) (q, k, e); 2930 (4) (q, k, e); 2950 (2) (q, k, e); 2972 (5b) (q, o, k, e); 2984 (4b) (q, p, k).

11. Die Wiederholung der RAMAN-Aufnahmen von Epichlor-, Epibrom-, Epijodhydrin mit dem Zeiß-Spektrographen zeigte:

In Epichlorhydrin (vgl. Nr. 3) spaltet 723 (7b) auf in 719 (6b) und 739 (2); ebenso spaltet 845 (5b) auf in 844 (4) und 855 (4) und endlich 1250 (8b) in 1250 (8) und 1265 (2).

In Epibromhydrin (vgl. Nr. 4) spaltet 643 (10b) auf in 643 (8) und 655 (3b).

In Epijodhydrin (vgl. Nr. 5) spaltet 596 (10, ssb) auf in 584 (8) und 603 (8).

Zum Schlusse sprechen wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung dieser Arbeiten unseren Dank aus.

Über die Diffusion von Wasserstoff und von Deuterium in Palladium¹⁾. II.

Von

W. Jost und A. Widmann.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 4. 12. 39.)

Es wird die Methodik der Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff in Palladium diskutiert und gezeigt, welche grundsätzlichen Schwierigkeiten Präzisionsmessungen entgegenstehen. Die bisherigen und die hier mitgeteilten Versuche ergeben das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von H und von D in Palladium zu $< 1/2$. Dieser Befund wird diskutiert im Hinblick auf die Tatsache, daß sicher ein Unterschied der Nullpunktsenergien von H und von D im Palladiumgitter existiert, der eigentlich der Aktivierungswärme für den Platzwechsel zugute kommen und obiges Verhältnis vergrößern sollte.

1. Allgemeines über die Meßmethode und Fehlerquellen.

Vor längerer Zeit²⁾ ist an dieser Stelle über Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit von H und von D in Pd berichtet worden. Der wesentlichste systematische Fehler, durch den diese Messungen gefälscht werden können, ist das Hereinspielen der Grenzflächenreaktion $H_2(\text{Gas}) \rightarrow 2 H$ (gelöst in Palladium); man scheidet diese Fehlermöglichkeit weitgehend aus, indem man den Diffusionsweg in der festen Phase möglichst groß macht, weil dann der „Widerstand“ der Phasengrenzreaktion gegenüber dem Diffusionswiderstand verkleinert wird. Auf Grund vorliegender Messungen der Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion³⁾ läßt sich abschätzen, daß man recht große Diffusionswege braucht, um von dem Einfluß der Grenzfläche sicher unabhängig zu sein; deshalb war in der ersten Arbeit die Gasaufnahme einer Palladiumkugel von 15 mm Durchmesser verfolgt worden. Damit waren Messungen zwischen 200° und 300° C möglich, mit einer Meßgenauigkeit von $\sim 2\%$, wenn man nur die für eine einzelne Meßreihe in Betracht kommenden Ungenauigkeiten berücksichtigt (vgl. unten S. 288). Oberhalb 300° verlief für eine exakte Messung die Diffusion zu schnell, unterhalb 200° war die Grenzflächenreaktion nicht mehr

¹⁾ Vgl. hierzu die Dissertation A. WIDMANN, Hannover 1939. ²⁾ W. JOST und A. WIDMANN, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 247. ³⁾ C. WAGNER, Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 459.

zu vernachlässigen. Damit der Meßbereich nach tieferen und höheren Temperaturen erweitert werden konnte und damit eventuell die Meßgenauigkeit noch etwas gesteigert werden sollte, wurden in der vorliegenden Arbeit außer mit einer 15-mm-Kugel auch Messungen mit einer 30 mm Kugel ausgeführt, die uns von der Platinschmelze G. Siebert-Hanau freundlichst zur Verfügung gestellt war. Damit konnte der Meßbereich nach oben und nach unten um je etwa 100° C ausgedehnt werden.

Wie in der I. Mitteilung wurde die aufgenommene Gasmenge manometrisch verfolgt, bei nur wenig variierendem Gesamtdruck. Zur Druckmessung dienten neben dem schon früher verwandten Quarzspiralanometer (Empfindlichkeit $\sim \frac{1}{23}$ mm Hg) zwei verschiedene Apiezonöl-Differentialmanometer mit einer Empfindlichkeit von bzw. $3 \cdot 10^{-3}$ und $6 \cdot 10^{-3}$ mm Hg (das eine schrägliegend). Wegen der Viskosität des Apiezonöls mußten die Manometerkapillaren 2·8 mm weit genommen werden. Abgelesen wurde nur an dem einen Schenkel des Manometers; der andere besaß in halber Höhe eine zylindrische Erweiterung, in der sich das Ölniveau befand, durch einen Wassermantel temperiert. Die Erweiterung befand sich in halber Höhe des 1·5 m langen vertikalen Manometers, weil sowohl Druckabnahmen, wie Druckzunahmen zu messen waren.

Die Gase H_2 bzw. D_2 wurden in der früher angegebenen Weise gewonnen und durch Diffusion durch ein geheiztes Palladiumröhrchen gereinigt; sie wurden in vier Vorratskolben von 6·31, 5·89, 5·73 und 0·64 l Inhalt aufbewahrt, die einzeln oder zusammen an die Apparatur angeschlossen werden konnten; die Kolben befanden sich in einem großen Wasserbad. Ein derartig großes und außerdem variierbares Gasvolumen war nötig, wenn mit der großen Palladiumkugel (von 168·7 g) bei der Gasaufnahme oder -abgabe eine vernünftige relative Druckänderung (~ 1 bis einige Prozent) erhalten werden sollte.

Die Kugel hing auf einem Ring an drei Platindrähten in einem Glasgefäß in einem Ofen. Zu Versuchsbeginn wurde dieses evakuierte Gefäß (bzw. auch das Gefäß mit einem gewissen Gleichgewichtsdruck an Wasserstoff, mit welchem die Kugel vorher gesättigt war) mit den Gasvorratsgefäßen und dem Manometer bzw. den Manometern kommunizieren lassen und zwar mit beiden Schenkeln. Erst nachdem Druckausgleich innerhalb der Apparatur eingetreten ist, wird die Verbindung zu dem Niveaugefäß des Manometers geschlossen und nunmehr die Druckänderung verfolgt. Bei Versuchen mit großer Druckände-

rungsgeschwindigkeit hinkt das Ölmanometer wegen der Viscosität des Öles nach¹⁾, und die Ablesungen an dem Quarzspiralanometer sind vorzuziehen, die im Falle großer Druckänderung auch immer genau genug sind. Für weitere experimentelle Einzelheiten sei auf A. WIDMANN (loc. cit.) verwiesen.

Die Auswertung erfolgte in der früher schon angegebenen Weise²⁾, unter Zugrundelegung des Ausdrucks

$$\frac{c_t - c_e}{c_a - c_e} = \frac{6}{\tau^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} e^{-i^2 t / \tau}, \quad (1)$$

worin c_t mittlere Konzentration von $H(D)$ in Pd zur Zeit t , c_a und c_e , Konzentrationen zu Beginn und Ende sind und $\tau = r^2 / \pi D$ ist, r Radius der Kugel, D Diffusionskoeffizient.

(1) gilt, falls an der Kugeloberfläche die $H(D)$ -Konzentration für alle Zeiten konstant gehalten wird. Da wir durch Druckabnahme messen, ist diese Randbedingung nicht exakt erfüllt, die Abweichungen wurden aber immer sehr klein gehalten, da die relative Druckänderung maximal nur wenige Prozent betragen sollte, und da die Änderung der $H(D)$ -Gleichgewichtskonzentration im Palladium wegen der Wurzelbeziehung nur halb so groß ist. Daß der gefundene zeitliche Verlauf sehr genau durch (1) gegeben ist, wurde von uns immer wieder verifiziert (vgl. I, sowie A. WIDMANN, loc. cit.). Mißt man mit dem Apiezonöldifferentialmanometer, so vergehen einige Sekunden, bis sicherer Druckausgleich innerhalb der Apparatur eingetreten ist, und bis der erweiterte Manometerschenkel von der Apparatur abgeschlossen werden kann. Falls in diesen wenigen Sekunden schon eine merkbare Druckabnahme stattgefunden hat, so wird diese anfängliche Druckänderung nicht mit erfaßt. Man überzeugt sich aber, daß auch in solchen Fällen die Auswertung der Messung nicht beeinträchtigt ist. Denn gibt man den Manometeraus Schlag in willkürlichen Skalenteilen (Skt.) an, so wird der linksstehende Ausdruck von (1):

$$\frac{c_t - c_e}{c_a - c_e} = \frac{Skt._t - Skt._e}{Skt._a - Skt._e}.$$

Ein Fehler im Anfangspunkt wirkt sich nur im Nenner dieses Ausdruckes aus, der für jeden Zeitpunkt um den gleichen Faktor ge-

¹⁾ Wegen des damit verbundenen schädlichen Raumes durften die Kapillaren des Manometers nicht noch weiter genommen werden. ²⁾ Vgl. H. DÜNWALD und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 53. FRANK-MISES, Differential- und Integralgleichungen der Physik.

fälscht wird. Der Logarithmus dieser Größe wird also um ein konstantes Glied gefälscht. Nun ist aber die bequemste Auswertung von (1) die, daß man $\log (\bar{c}_t - c_e) / (c_a - c_e)$ gegen t aufträgt; für nicht zu kleines t/τ ergibt sich dabei eine Gerade, aus deren Neigung τ (und damit D) ermittelt werden kann. Bei Versuchen, wo eine Unsicherheit des Anfangspunktes nicht in Frage kam, wurde, wie in I, so gearbeitet, daß aus dem geradlinigen Verlauf für größere t/τ ein angenäherter Wert von τ entnommen wurde, der dann durch Probieren so verbessert wurde, daß der damit berechnete Kurvenverlauf für alle t sich den Experimenten möglichst gut anschließt (auf Punkte mit $\log (\bar{c}_t - c_e) / (c_a - c_e) < -0.8$ wurde dabei kein Gewicht mehr gelegt, da diesen nur noch sehr kleine Druckänderungen gegen Versuchsende entsprechen). Dies hat den Vorteil, daß die am besten meßbaren großen Druckänderungen zu Beginn bei der Auswertung mit berücksichtigt werden, während sie bei Verwendung nur des geradlinigen Kurventeils unberücksichtigt bleiben. Die Übereinstimmung des mit passendem τ gezeichneten Kurvenverlaufes mit den Meßpunkten ist außerordentlich gut, wie aus I und A. WIDMANN (loc. cit.) zu ersehen ist. Dies ist ein Zeichen, daß die abgeschätzte Meßgenauigkeit von $\pm 2\%$ innerhalb eines Versuches auch wirklich erreicht wird.

Trotzdem können sich gelegentlich von Versuch zu Versuch erhebliche größere Abweichungen ergeben. Ein großer, aber leicht vermeidbarer Fehler ergab sich z. B., als bei Messungen mit Deuterium durch einen undichten Hahn eine geringe Menge Luft in die Apparatur gelangt war ($\sim 3/4\%$), wie aus der nachträglich festgestellten Druckzunahme geschlossen wurde. Darnach ergaben sich scheinbare Diffusionskonstanten, die bis auf $1/4$ der vorher gemessenen Werte herabgingen; der Einfluß dürfte in diesem Falle weitgehend von der Oberfläche herrühren, so daß gar keine reine Diffusionsgeschwindigkeit mehr gemessen wurde.

Es existieren aber auch Abweichungen, die zunächst ohne ersichtlichen Grund scheinen. Nun ist bekannt¹⁾, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Palladium stark von der Vorgeschichte abhängt; in hartem, gewalztem Palladium ist sie wesentlich größer als in weichem, ausgeglühtem Material. Wir verwendeten aus diesem Grunde schon immer ein Palladium, das vorher bei höherer

¹⁾ G. TAMMANN und J. SCHNEIDER, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928) 43. A. COEHN und K. SPERLING, Z. Physik **83** (1933) 291.

Temperatur getempert war. Das bietet aber offenbar noch nicht genügend Sicherheit gegen das Auftreten neuer Spannungen. Denn selbst wenn man das Auftreten neuer Spannungen verhindern wollte, indem man vor jeder Meßreihe die Kugel lange Zeit auf der Versuchstemperatur hielte, so wären damit immer noch nicht die mit der Wasserstoffaufnahme selbst verbundenen Spannungen ausgeschaltet: denn durch Wasserstoffaufnahme wird das *Pd*-Gitter gedehnt. Als drastischsten, daher rührenden Effekt können wir anführen, daß bei dem Versuch die Diffusionsgeschwindigkeit bei 80° C in der (wasserstoffreicheren) β -Phase des Systems *Pd*—*H* zu messen, die 30-mm-Kugel geborsten ist, wobei zwei über 1 cm lange und mehr als 0.5 cm tiefe Risse entstanden. Die β -Phase ist die wasserstoffreichere Phase des Systems, die aber ohne Umwandlung des *Pd*-Gitters, nur unter Aufweitung um etwa 10% aus der α -Phase entsteht. Bei unserem Versuch enthielt die *Pd*-Kugel 6.06 l Wasserstoff von Normalbedingungen gelöst, entsprechend $PdH_{0.54}$; die Sättigung mit dem Gas hatte 3 Wochen gedauert, da das Nachfüllen des aufgenommenen Wasserstoffes durch das *Pd*-Röhrchen nur langsam erfolgt. In diesem Fall lagen die inneren Spannungen also, trotz der langsamen Anreicherung, weit über der Zerreißgrenze, aber auch bei geringen Wasserstoffaufnahmen dürften merkbare Spannungen auftreten können. Dadurch dürfte die Grenze der erreichbaren Meßgenauigkeit überhaupt gegeben sein, sofern man nicht zu Messungen im stationären Zustand übergeht (vgl. unten).

2. Die Ergebnisse.

Während der vorliegenden Untersuchung waren eine größere Zahl von Messungen mit der 30-mm-Kugel mit *H* zwischen 120° und 402° C ausgeführt worden, sowie Messungen mit *D* zwischen 200° und 300° C. Wegen des beschriebenen Platzens der Kugel konnten die Messungen dann nicht weiter fortgeführt werden. Sie wurden dann noch ergänzt durch eine Reihe von Messungen mit der 7.5-mm-Kugel. Es ergab sich dabei ein systematischer Unterschied zwischen den Messungen mit den beiden Kugeln, indem die mit der größeren gefundenen Diffusionskoeffizienten um bis zu 50% höher liegen, als die mit der kleineren erhaltenen Werte. Das mag vielleicht zu einem Teil durch ein Hereinspielen einer Grenzflächenreaktion bei der kleineren Kugel bedingt sein, dürfte aber zum Teil, wenn nicht sogar überwiegend, eine Folge eines verschiedenen Zustandes des Palladiums in

beiden Fällen sein (eventuell könnten auch geringfügige Verunreinigungen des Palladiums mitspielen). Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von H und von D ergibt sich aber in beiden Fällen und praktisch unabhängig von der Temperatur zu ≈ 1.3 , also bestimmt nicht größer als $\sqrt{m_{D_2}/m_{H_2}} = \sqrt{2}$.

In Abb. 1 sind die mit der großen Kugel erhaltenen Resultate für H und für D graphisch wiedergegeben, und zwar sind jeweils Mittelwerte für eine Temperatur eingetragen, wobei die Zahl der Einzelmessungen mit vermerkt ist. Wie oben auseinander gesetzt, wurden in solchen Fällen, in denen Messung mit Quarzspiral- und mit

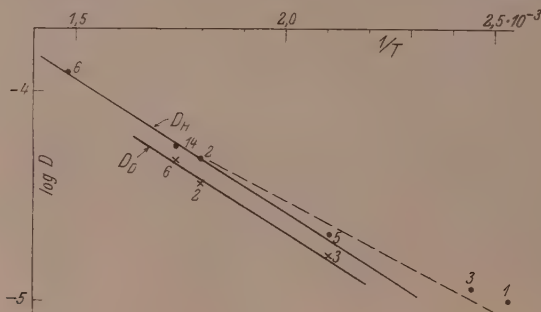


Abb. 1. Diffusionskoeffizienten ($D \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$) von Wasserstoff und von Deuterium in Palladium (bei jedem Meßpunkt Zahl der Einzelmessungen vermerkt).

Ölmanometer bei großen Druckänderungsgeschwindigkeiten verschiedene Werte liefern, der Quarzmanometerwert bevorzugt. Läßt man die Meßwerte unterhalb 200° unberücksichtigt, so lassen sich innerhalb der Meßgenauigkeit die Werte für H und für D mit der früher angegebenen Aktivierungsenergie von 5720 cal darstellen, wobei die konstanten Faktoren größer als früher angegeben sind (im Gegensatz zu den Messungen mit der kleinen Kugel) und sich etwa um den Faktor 1.26 für H und für D unterscheiden. Daß die Werte unter 200° unberücksichtigt bleiben, wird einerseits dadurch nahegelegt, daß hier nur wenige Messungen ausgeführt werden konnten, und daß Störungen infolge innerer Spannungen hier am wahrscheinlichsten sind. Andererseits liegen mit Deuterium nur Messungen oberhalb 200° vor, so daß für einen Vergleich sowieso nur das Temperaturgebiet zwischen 200° und 300° C in Frage kommt. Eine Wiederholung der Versuche unterhalb 200° und ihre Ausdehnung auf Deuterium war leider nicht

möglich, da die Kugel zerplatzte. Würde man die tiefsten Meßpunkte mit berücksichtigen, so ergäbe sich für H eine Aktivierungsenergie von ~ 4.5 kcal, doch scheint ein solches Verfahren wegen des geringen Gewichtes dieser Meßpunkte nicht überzeugend. Die Formeldarstellungen sind:

$$D_H = 8.43 \cdot 10^{-3} \exp. (-5720/RT) \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}.$$

$$D_D = 6.70 \cdot 10^{-3} \exp. (-5720/RT) \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}.$$

Messungen mit der kleinen Kugel ergaben im wesentlichen die bereits früher mitgeteilten Zahlenwerte. Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten zwischen H und D lieferte $D_H/D_D \approx (1.20) \div 1.31$, wobei die höheren Werte, die sich auf eine große Zahl von Meßpunkten stützen, die wahrscheinlichsten sind. Früher (loc. cit.) hatten wir 1.27 gefunden.

Soweit wir Versuche bei merklich variierten H -Konzentrationen im Palladium ausgeführt haben, ergab sich keine systematische Variation der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Konzentration. Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit muß also recht klein sein in Übereinstimmung mit den Resultaten von DUHM¹⁾, der auch in der β -Phase die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit wie in der α -Phase fand.

Unsere Messungen in der β -Phase haben wegen des Platzens der Kugel keine quantitative Bedeutung; wertet man sie formal aus, so zeigt sich jedenfalls, daß auch noch bei 80°C in der β -Phase die Diffusionsgeschwindigkeit beträchtlich ist ($D \approx 10^{-6} \div 10^{-5} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$).

Wegen der bei diesen Messungen beobachteten Anomalien wurden einige Messungen mit H und D bei 200° und 283.7° angeschlossen, die ebenfalls anormal verliefen, insbesondere ein Verhältnis D_H/D_D von nur wenig über 1 lieferten. Darauf wurde die Kugel aus dem Ofen ausgebaut und festgestellt, daß sie geplatzt war. Da infolgedessen die Oberfläche vergrößert, der Diffusionsweg verkleinert war, so ist es nicht verwunderlich, wenn die Gasaufnahme an sich schneller, aber stärker durch Grenzflächenvorgänge beeinflusst verläuft. Es ist aber trotzdem bemerkenswert, daß die Einflüsse so zusammenwirken, daß der Unterschied zwischen H und D verwischt wird.

Eine grundsätzliche Verbesserung der Resultate dürfte nur durch Messungen im stationären Zustand möglich sein, wo man versuchen kann, innere Spannungen sich ausgleichen zu lassen. Soll der Ein-

¹⁾ B. DUHM, Z. Physik **94** (1935) 434; **95** (1935) 801.

fluß der Grenzflächenreaktion ausgeschlossen sein, so muß man mit einer großen Schichtdicke arbeiten. Wir führten Vorversuche mit einem an den Enden verdickten Palladiumstab von 5 cm Länge und 6 mm Durchmesser aus, die aber noch zu keinem Resultat führten, offenbar, weil das Austreten von Wasserstoff nach den Seiten noch nicht genügend unterbunden war, obwohl diese mit mehrfachen Schichten schlecht wasserstoffdurchlässiger Metalle überzogen waren. Es ist jedoch geplant, Versuche in dieser Richtung wieder aufzunehmen.

3. Diskussion der Ergebnisse.

Das Ziel der Arbeit war gewesen, den Unterschied in Größe und Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von H und von D zu bestimmen. Hinsichtlich der Absolutgröße kann wohl mit Sicherheit gesagt werden, daß D_H/D_D nicht größer als $\sqrt{2}$ ist, wahrscheinlich sogar kleiner, ~ 1.3 . Die Temperaturabhängigkeit läßt sich für H und D durch die gleiche Aktivierungsenergie darstellen; innerhalb der Grenzen der Meßfehler wäre aber auch ein geringer Unterschied in der Aktivierungswärme möglich.

Jede elementare Theorie ließe als Verhältnis der konstanten Faktoren etwa $\sqrt{2}$ erwarten, sowohl wenn man D prop. $\lambda \cdot v$ als auch, wenn man D prop. $\lambda^2 \nu$ ansetzt (λ = freie Weglänge \approx Gitterabstand; v mittlere thermische Geschwindigkeit, ν Schwingungsfrequenz des diffundierenden Teilchens im Gitter); denn v und ν sind proportional $1/\sqrt{\text{Masse}}$ ¹⁾. Falls ein Unterschied der Aktivierungswärmen auftritt, so würde man erwarten, daß hierfür überwiegend der Unterschied der Nullpunktsenergien der Schwingungen im Gitter verantwortlich ist. Da die Schwingungsfrequenz für H höher sein muß als für D , würde das eine Verringerung der Aktivierungsenergie für H gegenüber D bedeuten. Das hätte zur Folge, daß $D_H/D_D > \sqrt{2}$ werden müßte, während die Experimente ergeben, daß, sofern Abweichungen vorhanden sind, diese in dem Sinne wirken, daß $D_H/D_D < \sqrt{2}$ wird.

Man überlegt sich aber auch elementar, daß der Unterschied der Nullpunktsenergien sich nicht unbedingt so auswirken muß. In seiner normalen Lage schwingt ein H -Atom im Gitter in drei Dimensionen; auch noch während der Platzwechselbewegung wird es in den Richtungen senkrecht zu dieser Bewegung schwingen. Da der Platzwechsel

¹⁾ Solange man von Abweichungen, die durch die „reduzierte Masse“ hereinkommen, absieht; diese sind bei H und D im Palladiumgitter sicher außerordentlich klein.

in einem „Hindurchquetschen“ zwischen den Nachbaratomen besteht, so ist es denkbar, daß der Potentialanstieg dort wesentlich steiler (die Krümmung in der Ruhelage stärker) wird, und infolgedessen eine gegenüber der Gleichgewichtslage erhöhte Nullpunktsenergie ins Spiel kommt¹⁾. Wäre diese Nullpunktsenergie je Freiheitsgrad um 50 % höher als in der Gleichgewichtslage, so würde sich der Einfluß der Nullpunktsenergie gerade herausheben (da zwei gegenüber drei Schwingungsfreiheitsgraden vorhanden sind). Wäre die Frequenz auf der Höhe der Schwelle noch größer, so würde die Nullpunktsenergie eine Erhöhung der Aktivierungsenergie verursachen, die sich bei H stärker auswirken müßte als bei D . Es macht also keine Schwierigkeiten, das Fehlen des Einflusses der Nullpunktsenergie oder sogar eine Wirkung im entgegengesetzten Sinne zu verstehen, aber es ist natürlich nicht möglich, irgendwelche sicheren Voraussagen darüber zu machen. Die Anwendung der transition-state-Methode²⁾ würde im wesentlichen dasselbe liefern. Hat das bewegliche Atom im Normalzustand drei klassisch zu behandelnde Schwingungsfreiheitsgrade im „Übergangszustand“, also auf der Höhe des zu überwindenden „Passes“ einen Translationsfreiheitsgrad und zwei Schwingungsfreiheitsgrade, so wird die Geschwindigkeitskonstante, d. h. Zahl der Platzwechsel pro Sekunde:

$$k = \frac{\left(\frac{kT}{h\nu'}\right)^2 \frac{kT}{h} e^{-E/RT}}{\left(\frac{kT}{h\nu}\right)^3} \quad (\approx \nu e^{-E/RT}, \text{ falls } \nu' \approx \nu),$$

wenn ν die Frequenz des H im Gitter, ν' diejenige auf dem Paß bedeutet.

Bei einem Abstand λ äquivalenter Potentialmulden, würde der Diffusionskoeffizient

$$D \approx \frac{1}{3} \lambda^2 \nu e^{-E/RT}.$$

Insbesondere bleibt auch die Proportionalität mit $1/\sqrt{m}$ erhalten, da ν diesem proportional ist (solange wir das Atom als in einem starren Gitter unendlich großer Masse schwingend ansehen). Diese

¹⁾ Diese Art der Überlegung, die Schwingungen senkrecht zur Translationsbewegung unabhängig von dieser zu behandeln, scheint äußerst bedenklich, entspricht aber dem bei der transition-state-Methode angewandten Verfahren. Die Bedenken würden entfallen beim Vorhandensein einer Mulde auf der Paßhöhe, wie es vielleicht tatsächlich der Fall ist. ²⁾ H. EYRING, J. chem. Physics 3 (1935) 107. M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 875. Vgl. E. WIGNER, Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 29.

Abhängigkeit geht verloren, wenn die Zustandssumme gequantelter harmonischer Oszillatoren mit $h\nu \gg kT$ angenommen wird, es bliebe dann:

$$k \approx \frac{kT}{h} e^{-E/RT}.$$

In diesem Falle bliebe für H und D nur der von der Nullpunktsenergie herrührende Unterschied in die Aktivierungsenergie übrig. Je nach den Annahmen, die man über das Verhältnis von $h\nu$ zu kT einführt, könnte man jedes Verhältnis der konstanten Faktoren für D_H und D_D zwischen $1/2$ und 1 erhalten. Jedoch ist der harmonische Oszillator sicher eine sehr schlechte Näherung für das H -Atom im Pd -Gitter, das mit einer Aktivierungsenergie von 5.7 kcal bereits seine Potentialmulde verlassen kann, außerdem trifft $h\nu \gg kT$ nicht zu.

Versucht man aus der Erfahrung, Angaben über die Nullpunktsenergie von H und D in Palladium zu gewinnen, so stehen dazu nur die Angaben über die Gleichgewichte $H_2(D_2)$ Gas $\rightarrow H(D)$ gelöst in Pd zur Verfügung. Diese ergeben sowohl für die α -Phase (MELVILLE und RIDEAL)¹⁾, als auch für die β -Phase (GILLESPIE)²⁾ einen Unterschied für die Lösungswärmen von H und D , der kleiner ist als es dem Unterschied der Nullpunktsenergie von H_2 und D_2 in der Gasphase entspricht. Man muß daraus schließen, daß die H - Pd -Phase energiereicher ist als die D - Pd -Phase; der Unterschied muß im wesentlichen aus dem Unterschied der Nullpunktsenergien herrühren, welche man für H nach MELVILLE und RIDEAL um etwa 500 cal größer annehmen muß als für D (bei genauerer Abschätzung spielt die verschiedene spezifische Wärme von H und D in Pd eine Rolle, sowie die durch Wasserstoffaufnahme bewirkte Änderung der spezifischen Wärme des Palladiums). Die sehr genauen Messungen von SIEVERTS und Mitarbeitern³⁾ über die Gleichgewichte von H und D mit Palladium, lassen ebenfalls erkennen, daß die Temperaturabhängigkeit des Quotienten der Löslichkeiten von H und von D in Pd nicht völlig mit der des Quotienten der Atomkonzentrationen in gasförmigem H_2 und D_2 (berechnet nach JOHNSTON und LONG)⁴⁾ übereinstimmen. Es bleibt also als Erklärung nur, daß auch durch die feste Phase noch eine

¹⁾ MELVILLE und RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) **153** (1935) 89.

²⁾ L. J. G. GILLESPIE und W. R. DOWNS, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2496. Vgl. auch A. R. UBBELOHDE, Proc. Roy. Soc. London (A) **159** (1937) 295, 306.

³⁾ A. SIEVERTS und G. ZAPP, Z. physikal. Chem. (A) **174** (1935) 359; A. SIEVERTS und W. DANZ, Z. physical. Chem. (B) **34** (1936) 158; **38** (1937) 46.

⁴⁾ H. C. JOHNSTON und E. A. LONG, J. chem. Physics **2** (1934) 389, 710.

Temperaturabhängigkeit hereinkommt, wofür primär der Unterschied der Nullpunktsenergien verantwortlich sein muß¹⁾, der in der Größenordnung zu obigem Wert paßt²⁾.

Es wäre denkbar, daß für H in Pd noch energiereichere Gleichgewichtslagen im Zwischengitterraum existieren, über welche der Platzwechsel erfolgt³⁾; das würde an den vorstehenden Folgerungen nichts Wesentliches ändern.

Als wahrscheinlichstes Resultat ergibt sich: Es besteht zwar ein hauptsächlich von der Nullpunktsenergie herrührender Energieunterschied zwischen H und D im Pd -Gitter, dieser kommt aber wahr-

¹⁾ Damit zusammenhängen muß außer einem Unterschied der spezifischen Wärmen auch noch ein Unterschied in der für die Aufweitung des Pd -Gitters aufzuwendenden Arbeit; diese muß für H und D verschieden sein, da die Gitteraufweitung für beide verschieden ist.

²⁾ Man kann versuchen, unter Benutzung der Erfahrungen über die H - und D - Pd -Gleichgewichte die Rechnungen nach der transition-state-Methode quantitativ durchzuführen. Da es sich zeigen wird, daß bereits, ohne Berücksichtigung eines Unterschiedes in den Schwellenenergien für H und D , das Verhältnis D_H/D_D mindestens so groß wird wie nach den Experimenten, so wird man als günstigsten Ansatz $E_H = E_D$ einführen, das ist nach S. 293 gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Schwingungsfrequenzen im transition-state gleich $3/2$ der im Normalzustand sind, weil nur so der Einfluß der Nullpunktsenergie herausfällt. Da ferner (nach den Lösungswärmen) der Unterschied in der Nullpunktsenergie für H und D etwa 400 bis 500 cal beträgt, also rund 150 cal je Freiheitsgrad, so sind damit alle Angaben festgelegt. Wir haben mit folgenden runden Zahlen gerechnet (gestrichene Größen beziehen sich auf den Übergangszustand) $\omega_H (= h\nu/k) = 500$, $\omega'_H = 750$, $\omega_D = 350$, $\omega'_D = 525$; dreifache Schwingung im Normalzustand, zweifache im transition-state, Zustandssummen für den harmonischen Oszillator (was aus den angeführten Gründen eine schlechte Näherung ist), also insbesondere unter Vernachlässigung der Veränderungen des Zustandes des Palladiumgitters bei $H(D)$ im Normalzustand gegenüber $H(D)$ im Übergangszustand.

Wir finden:

$$D_H \approx 1.17 \cdot 10^{-3} \exp. (-E/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

$$D_D \approx 0.84 \cdot 10^{-3} \exp. (-E/RT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

Das konstante Glied wird praktisch temperaturunabhängig in dem fraglichen Gebiet (200° bis 300° C), das Verhältnis $D_H/D_D \approx 1.39$, also nur wenig von $\sqrt{2}$ verschieden, wie es die elementaren Ansätze liefern. Die Abweichungen des Absolutwertes gegenüber den Experimenten sind nicht von Bedeutung, in Anbetracht der notwendigen Vereinfachungen.

³⁾ Nimmt man beispielsweise als Gleichgewichtslagen für H im Pd -Gitter einen Teil der Plätze an, die das flächenzentrierte Gitter zum Steinsalzgitter ergänzen, so kämen als Plätze im Zwischengitterraum die Mittelpunkte von aus 4 Pd -Atomen gebildeten Tetraedern in Frage.

scheinlich nicht oder nur untergeordnet der Aktivierungsenergie zuzugute; denn ein Unterschied von 500 cal würde bereits einen größeren Unterschied in den Diffusionskoeffizienten von H und D ergeben, als ihn die Experimente zeigen, selbst ohne Berücksichtigung eines Einflusses des Masseunterschiedes. Die abweichenden Ergebnisse von FARKAS¹⁾ halten wir für nicht unbedingt schlüssig, da sie zwar in sehr eleganter Weise den Einfluß der Grenzflächenreaktion eliminierten, nicht aber diese von vornherein ausschlossen. In Anbetracht der möglichen Versuchsfehler halten wir es für durchaus möglich, daß die abweichenden Beobachtungen durch die Grenzflächenreaktion bedingt sind.

¹⁾ A. FARKAS und L. FARKAS, Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 467; Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1667.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Chemische Prozesse beim Einfang von Neutronen durch Brom.

Das Verhalten von Äthylbromid beim Radioaktivieren in der Gasphase und die Reaktion der gebildeten aktiven Bromteilchen mit Acetylen.

Von

Hans Sueß.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 9. 12. 39.)

In der vorliegenden Arbeit werden Versuche beschrieben, bei denen erstmalig in der Gasphase eine Bromverbindung mit Neutronen aktiviert wurde. Die Versuche ergaben, daß hierbei die aktivierten Bromatome im Gegensatz zu den entsprechenden Versuchen in flüssiger Phase quantitativ von der aktivierten Verbindung getrennt werden können. Ferner zeigte sich, daß Acetylen mit den beim Aktivieren entstandenen Teilchen reagiert. Die Kinetik dieser Reaktion wurde untersucht.

Einleitung.

Die Kerne der meisten Atomarten haben, wie FERMI als erster festgestellt hat, die Fähigkeit, thermische Neutronen einzufangen¹). Es entsteht hierbei das um eine Einheit schwerere Isotop, das häufig radioaktiv ist und dann in der Regel unter Aussenden eines Elektrons mit bestimmter Halbwertszeit in das Element mit der nächst höheren Ordnungszahl übergeht. Beim Einfang des Neutrons wird vom Kern Energie in einem oder mehreren γ -Quanten abgegeben²). Durch den COMPTON-Rückstoß der γ -Quanten wird in der Regel das nunmehr radioaktive Teilchen als Atom oder Ion aus seinem Molekülverband losgerissen. Die freien Teilchen reagieren dann je nach den Versuchsbedingungen weiter, so daß nach dem Aktivieren die aktivierten Atome oft chemisch anders gebunden sind als die unaktiviert gebliebenen. Dies gibt die Möglichkeit, die aktivierten Teilchen von den anderen zu trennen. So haben z. B. SZILLARD und CHALMERS³) gefunden, daß nach dem Aktivieren von Alkyljodid, daß eine Spur von

¹) Näheres: E. FERMI, E. AMALDI, O. D'AGOSTIO, F. RASETTI und E. SEGRÈ, J. chem. Soc. London **1934**, 483. ²) Z. B.: R. FLEISCHMANN, Z. Physik **103**

(1936) 113. R. FLEISCHMANN und W. BOTHE, Erg. exakt. Naturw. **16** (1937) 1.

³) L. SZILLARD und T. A. CHALMERS, Nature **134** (1934) 462. Vgl. auch O. ERBACHER und K. PHILIPP, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 169.

freiem Jod enthält, ein beträchtlicher Teil des insgesamt aktivierten Jods als freies Jod vorliegt. GLÜCKAUF und FAY¹⁾ stellten fest, daß beim Aktivieren von flüssigen Alkyl- oder Phenylhalogeniden etwa 40% des aktiven Halogens in „auswaschbarer“ heteropolar gebundener Form vorliegt, während der Rest organisch gebunden bleibt. Wie GLÜCKAUF und FAY weiter feststellten, wird jedoch auch bei dem organisch gebundenen Anteil die ursprüngliche Kohlenstoffhalogenbindung zumindest in vielen Fällen zerrissen, da das aktive Halogen zum Teil als Di- oder auch Trihalogenalkyl vorlag. Die Verfasser nehmen an, daß die Halogenatome beim Aktivieren primär aus dem Molekülverband losgerissen und dann vermöge ihrer hohen Energie zum Teil in andere Moleküle eindringen und dort ein H-Atom verdrängen. Der andere Teil des aktivierten Halogens reagiert mit Spuren von Verunreinigungen, wie Alkali oder Wasser zu wasserlöslichen Salzen oder Säuren. Manche losgerissene Atome werden schließlich auch mit den während der Neutronenbestrahlung stets reichlich vorhandenen Alkylradikalen rekombinieren.

Ein anderer Weg zur Anreicherung der aktiven Isotope wird von PANETH und FAY²⁾ angegeben. Bei der Aktivierung von gasförmigem Arsenwasserstoff wird durch ein elektrisches Feld ein beträchtlicher Anteil des aktiven Arsens etwa zu gleichen Teilen an den beiden Elektroden niedergeschlagen. Bei der Aktivierung von flüssigen Alkylhalogeniden lassen sich nach PANETH und FAY die aktiven Halogenatome durch elektrischen Strom an der Anode anreichern. Es ist jedoch zu beachten, daß im ersten Falle die geladenen Teilchen primär während des Einfangprozesses gebildet werden, während im zweiten Falle geladene Teilchen offenbar durch elektrolytische Dissoziation der heteropolar gebundenen Halogenatome entstehen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einerseits zu untersuchen, ob die genauere Kenntnis dieser beim Neutroneneinfang auftretender chemischen Prozesse weitere Möglichkeiten zur Erforschung kernphysikalischer Fragen ergibt, andererseits die Frage zu prüfen, ob durch die nähere Untersuchung dieser Prozesse eine neue Methode zum Studium von Fragen aus dem Gebiete der chemischen Reaktionskinetik gewonnen werden kann.

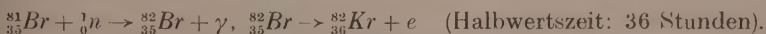
¹⁾ E. GLÜCKAUF und J. W. J. FAY, J. chem. Soc. London 1936, 390.

²⁾ F. A. PANETH und J. W. J. FAY, Nature 135 (1935) 820; J. chem. Soc. London 1936, 384.

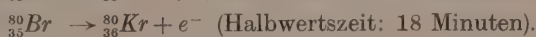
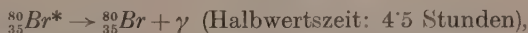
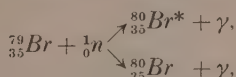
Problemstellung.

Für die beabsichtigten Versuche erschien vorerst als das geeignetste Element das Brom. Chlor ist wegen seines kleinen Wirkungsquerschnittes für den Einfang von Neutronen, wenn nur eine schwache Neutronenquelle zur Verfügung steht, wenig geeignet. Jod hingegen hat zwar einen bedeutend größeren Einfangquerschnitt als Brom, auch liegen bei Jod als Reinelement kernphysikalisch wesentlich einfachere Bedingungen vor, seine Eigenschaften sind jedoch in reaktionskinetischer Hinsicht weniger günstig.

Das natürliche Brom besteht zu gleichen Teilen aus zwei Isotopen: ^{79}Br und ^{81}Br . Das aus dem ^{81}Br durch Einfang thermischer Neutronen sich bildende ^{82}Br ist mit einer Halbwertszeit von 36 Stunden β -radioaktiv:



Das aus dem ^{79}Br durch Neutroneneinfang gebildete ^{80}Br zeigt Kernisomerie¹⁾. Nach SEGRÈ, HALFORD und SEABORG²⁾ ist ein Teil des ^{80}Br nach dem Aktivieren angeregt und geht unter Emission einer weichen γ -Strahlung mit einer Halbwertszeit von 4,5 Stunden in den Grundzustand über, dessen β -Aktivität eine Halbwertszeit von 18 Minuten besitzt:



Beim Aktivieren mit thermischen Neutronen soll etwa $\frac{1}{3}$ des gebildeten ^{80}Br sich in der angeregten, langlebigen Form befinden¹⁾.

Die γ -Energie, die beim Einfang eines thermischen Neutrons von einem Br-Kern abgegeben wird, beträgt etwa $8 \cdot 10^6$ eV. Der COMPTON-Impuls eines γ -Quantes beträgt:

$$mv = \frac{h}{\lambda}.$$

Die Energie E_{Br} , die dieser Impuls auf einen Br-Kern überträgt, ist auf ein Mol umgerechnet:

$$E_{\text{Br}} = \frac{M_{\text{Br}} v^2}{2} = \frac{\hbar^2 L^2}{2 \lambda^2 M_{\text{Br}}} \text{ erg/Mol},$$

¹⁾ Näheres sowie Literatur siehe z. B.: K. DIEBNER und E. GRASSMANN, Künstliche Radioaktivität. Leipzig 1939. ²⁾ E. SEGRÈ, R. S. HALFORD und G. T. SEABORG, Physic. Rev. **55** (1939) 321.

hierbei ist:

$$h = 6.55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$$

$$\lambda \cdot \text{eV} = 1.234 \cdot 10^{-4}$$

$$L = 6.1 \cdot 10^{23}$$

$$M_{Br} = 80 \text{ g.}$$

Man erhält hieraus für den Fall, daß der *Br*-Kern nur ein γ -Quant von $8 \cdot 10^6$ eV aussendet, eine Rückstoßenergie von rund 9000 kcal/Mol. Die Energie, mit der die *C—Br*-Bindung organischer Bromverbindungen beansprucht wird, unterscheidet sich in erster Näherung nur um einen Faktor M_{Br}/M (M =Molekulargewicht des Moleküls). Sie wird daher in diesem Falle bei weitem ausreichen, um das *Br*-Atom aus dem Molekülverband herauszureißen. Nach FLEISCHMANN¹⁾ wird jedoch die Energie häufig in zwei oder auch mehreren γ -Quanten emittiert. Im Falle des Broms beträgt die mittlere Energie der γ -Quanten etwa $5 \cdot 10^6$ eV. Die Rückstoßenergie, die ein solches Quant überträgt, beträgt 3500 kcal/Mol. Auch diese Energie reicht bei weitem aus, um eine Molekülbindung zu zerstören, es könnten sich aber, da ja keine Emissionsrichtung bevorzugt ist und die Emission der γ -Quanten wohl in einem Zeitabstand erfolgt, der klein ist gegenüber der Dauer einer Molekülschwingung, bisweilen die COMPTON-Impulse statistisch aufheben, so daß es denkbar wäre, daß ein merklicher Teil der aktiven *Br*-Atome im Molekülverband bleibt. Die durch Aktivieren flüssiger Bromverbindungen erhaltenen Ergebnisse lassen diese Möglichkeit offen, da ja dort über die Hälfte des aktiven Broms organisch gebunden bleibt. Ein Teil dieses organisch gebundenen aktiven Broms ist mit Sicherheit durch „Hineinschießen“ der nach dem Neutroneneinfang energiereichen *Br*-Teilchen in andere Moleküle oder durch Rekombinieren mit organischen Radikalen entstanden. Ob bei einem Rest die aktiven *Br*-Atome im ursprünglichen Molekülverband verblieben sind, sollte nun durch Untersuchung der Verhältnisse beim Aktivieren in der Gasphase geprüft werden.

Eine zweite wichtige Frage, die in der vorliegenden Arbeit berührt, die eingehender jedoch erst in der folgenden diskutiert werden soll, ist die nach dem Auftreten geladener Teilchen. In der Gasphase können die aktivierten Teilchen durch drei verschiedene Prozesse als Ionen auftreten:

¹⁾ R. FLEISCHMANN, loc. cit.

1. Durch „innere Umwandlung“; d. h. es wird an Stelle eines γ -Quants aus dem Kern ein Elektron aus einer inneren Schale der Hülle emittiert.

2. Es werden beim Zerreißen der Bindung nicht ungeladene Atome bzw. Radikale, sondern entgegengesetzt geladene Ionen gebildet.

3. Die raschfliegenden, energiereichen Rückstoßteilchen werden bei Zusammenstößen mit anderen Gasmolekülen ionisiert.

Fall 1 tritt nach SEGRÈ, HALFORD und SEABORG stets beim Übergang von $^{80}\text{Br}^*$ (Halbwertszeit: 4·5 Stunden) in ^{80}Br (Halbwertszeit: 18 Minuten) auf¹⁾. Für den Neutroneneinfangprozeß hat man bei Brom nach den Untersuchungen von FLEISCHMANN zu erwarten, daß die dabei auftretende harte γ -Strahlung nur in einem verschwindenden Bruchteil der Fälle Elektronenemission durch innere Umwandlung hervorruft. Über Fall 2 und 3 ist nichts Näheres bekannt: bei einzelnen Versuchen, die in der folgenden Arbeit besprochen werden (Aktivieren von HBr , Zusatz von H_2), sind derartige Prozesse aus energetischen Gründen ausgeschlossen.

Um die chemischen Eigenschaften der beim Aktivieren entstandenen Atome oder Ionen kennenzulernen, vor allem aber, um die in der folgenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen ausführen zu können, wurde nach einem Gas gesucht, das, gegenüber HBr und Br_2 indifferent, mit Br -Atomen zu einer organischen, wasserunlöslichen Verbindung reagiert. Als geeigneter Stoff erwies sich Acetylen, das uns von Herrn Prof. SCHUMACHER für diese Versuche empfohlen wurde. Die Untersuchung der Reaktion der aktivierten Br -Teilchen mit dem Acetylen sollte gleichzeitig ein Beispiel für eine neue Methode zum Studium von Atomreaktionen sein.

Experimentelles.

Als Neutronenquelle standen 40 mg Radium zur Verfügung, die mit Berylliumpulver vermischt in eine Messingkapsel von etwa 1 cm Höhe und Breite eingelötet waren. Die Neutronenquelle N konnte durch ein Rohr R , dessen unterer Teil etwa 2·5 cm weit war, in die Mitte des Reaktionsgefäßes, eines 5-l-Rundkolbens, gebracht werden (Abb. 1). Zur Verlangsamung von Neutronen auf thermische Geschwindigkeit war das Rohr R mit Paraffinöl gefüllt

¹⁾ E. SEGRÈ, R. S. HALFORD und G. T. SEABORG, loc. cit. Vgl. auch z. B.: G. E. VALLEY und R. L. MCCREARY, Physic. Rev. **55** (1939) 666.

und der Reaktionskolben, der sich im Innern eines Eimers befand, allseitig mit Wasser umgeben. Von dem zu aktivierenden Äthylbromid wurden 2 cm^3 in die Falle F_1 pipettiert, dann durch mehrmaliges Ausfrieren und Abpumpen entlüftet und in den Kolben verdampft. Der Partialdruck des Äthylbromids betrug dann 82 mm. Vorher konnte Bromwasserstoff und Acetylen eingelassen werden. Nach dem Aktivieren wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes in F_1 über 2 cm^3 Wasser geleitet und in F_2 langsam ausgefrozen. Hierbei löste sich ein Teil des Bromwasserstoffes im Wasser, während ein Teil des Wassers nach F_2 überdestillierte. Es ging so beim Erwärmen

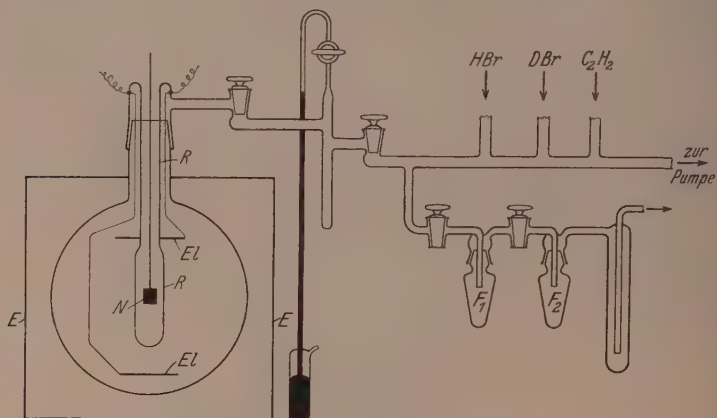


Abb. 1.

kein Bromwasserstoff verloren. Der Inhalt der beiden Fallen wurde dann vereinigt, so daß sich in einem Ausfriergefäß je 2 cm^3 Wasser und Äthylbromid in zwei getrennten Phasen befanden. Die wässrige Phase enthält nach kräftigem Schütteln den Bromwasserstoff, die Äthylbromidphase alles organisch gebundene aktive Brom. Die Aktivität der beiden Flüssigkeitsphasen wurde mit einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr gemessen. Das Zählrohr war eigens zur Messung der Aktivität kleiner Flüssigkeitsmengen gebaut. Es befand sich im Innern eines doppelwandigen Quarzmantels, der mit der Lösung durch zwei Kapillaren pipettenartig gefüllt werden konnte. Zum Füllen wurden etwa 1.5 cm^3 Flüssigkeit benötigt. Eine genauere Beschreibung des Zählrohres ist an anderer Stelle erschienen¹⁾. Die Ver-

¹⁾ H. SUEß, Naturwiss. 27 (1939) 703.

stärkeranordnung sowie das Zählwerk hat mir Herr Prof. FR. KNAUER freundlichst zur Verfügung gestellt, dem ich an dieser Stelle hierfür herzlich danke.

Substanzen: Äthylbromid (Schering-Kahlbaum puriss.) wurde über CaCl_2 getrocknet und destilliert. HBr wurde durch Bromieren von Tetralin hergestellt und solange im Hochvakuum destilliert, bis die letzten Spuren freien Broms abgetrennt waren. Ein kleiner Teil des HBr wurde aus Aluminiumbromid und Wasser gewonnen. Das DBr wurde aus Aluminiumbromid und schwerem Wasser (99,6%) hergestellt und in gleicher Weise gereinigt. Das Acetylen wurde einer Bombe entnommen, durch eine große Zahl von Waschflaschen, die mit Chromschwefelsäure, FeCl_3 -Lösung und HgCl_2 -Lösung gefüllt waren, geleitet und an Aktivkohle adsorbiert. $\frac{2}{3}$ des adsorbierten Acetylens wurde bei -80°C langsam desorbiert, die Kohle ausgeheizt und der Vorgang wiederholt.

Das Verhalten von gasförmigem Äthylbromid beim Aktivieren.

Wird reiner Äthylbromiddampf aktiviert, dann erhält man sowohl für die Summe als auch für das Verhältnis der Aktivitäten der beiden Phasen keine reproduzierbaren Werte. Die aktiven Br -Teilchen, deren Anzahl insgesamt einige 1000 beträgt, reagieren offenbar mit den stets in weitaus größerer Menge vorhandenen Verunreinigungen, wie Hg oder den durch die γ -Strahlung der Neutronenquelle entstandenen Radikalen ab, oder sie werden an der Wand adsorbiert. Es wurde daher, um definierte Bedingungen zu erhalten, HBr in wechselnder Menge zugegeben, in der Annahme, daß die aktiven Br -Teilchen mit dem HBr austauschen, bevor sie mit Verunreinigungen zusammenstoßen. Wie die Versuche ergaben, ist das bei etwa 3 mm HBr oder mehr der Fall. Bei der Mehrzahl der Versuche wurden 10 mm HBr zugegeben und 45 Minuten lang aktiviert. Es war dann nur die 18-Minuten-Periode des ^{80}Br voll angeklungen, die anderen Perioden konnten sich bei diesen Versuchen nicht bemerkbar machen. Bei zahlreichen Versuchen wurde aber auch über Nacht 12 Stunden und länger aktiviert. Bei diesen Versuchen mußte auch die 4,5-Stunden-Periode des $^{80}\text{Br}^*$ in Betracht gezogen werden.

Wie die Versuche ergaben, enthält das Äthylbromid bei Anwesenheit von Bromwasserstoff nach dem Aktivieren kein aktives Brom in merklichen Mengen. Die gesamte Aktivität wurde in der wässrigen Phase nachgewiesen. Bei allen Versuchen wurden stets die beiden Phasen abwechselnd, und zwar die wässrige Phase dreimal, das Äthylbromid zweimal in den Zählrohrmantel gefüllt und jedesmal 2 Minuten lang gezählt. Bei einer Aktivierungsdauer von

45 Minuten und einem Alter des aktiven Broms von 12 Minuten entsprach die Gesamtaktivität etwa 60 Zählrohrstößen pro Minute. Der Leerlauf des Zählrohres durch Höhenstrahlung betrug 6 bis 6·5 Stöße pro Minute.

Beispiel eines Versuches.

Aktivierungsdauer: 45 Minuten

C_2H_5Br : 2 cm³ = 82 mm

HBr : 10 mm

C_2H_2 : —

<i>A</i>	Phase	<i>N</i>
12	Wasser	126
15	Äthylbromid	11
18	Wasser	105
21	Äthylbromid	15
24	Wasser	83

Leerlauf des Zählrohres 12·6.

A = Zeit seit der Unterbrechung der Aktivierung bis zum Beginn des Zählens in Minuten. *N* = Zahl der in den 2 Minuten gezählten Stöße.

Insgesamt wurden sieben Versuche ausgeführt. Bei keinem Versuch wurde eine unwahrscheinlich über die statistische Schwankung des Leerlaufes hinausgehende Aktivität des Äthylbromids nachgewiesen. Eine Aktivität von einigen Prozent der Gesamtaktivität hätte mit Sicherheit erkannt werden müssen. Bei geringeren HBr -Zugaben (zwei Versuche mit 1 bzw. 0·5 mm) ist das Ergebnis dasselbe, nur ist dann die Aktivität der wässerigen Phase geringer: offenbar wird dann ein Teil des aktiven Br als $HgBr$ oder in anderer Form an der Wand adsorbiert. Bei zwei der Versuche wurde an die Silberelektroden *El* (Abb. 1) eine Spannung von 1000 V angelegt, um zu sehen, ob bei einem allfälligen Entstehen von geladenen Teilchen eine Verminderung der meßbaren Aktivität eintritt. Die Versuche hatten das gleiche Ergebnis wie die ohne Feld. Ein Herausziehen von aktiven Ionen, wie das beim Aktivieren von Arsenwasserstoff der Fall ist, findet hier nicht statt.

Versuche bei Gegenwart von Acetylen.

Vorversuche hatten ergeben, daß das Acetylen, wie erwartet, auch bei den längsten Versuchsdauern nicht mit dem Bromwasserstoff reagiert, da der Gesamtdruck während des Versuches nicht abnimmt. Es zeigte sich jedoch, daß ein Teil des radioaktiven Broms, der abhängig ist vom Partialdruck des beigegebenen Acetylens,

organisch gebunden in der Äthylbromidphase nachgewiesen werden kann. Das Acetylen fängt also die beim Aktivieren entstandenen *Br*-Teilchen ab, bevor sie mit dem anwesenden *HBr* austauschen können, und reagiert mit ihnen zu einer organischen Bromverbindung.

In Abb. 2 ist die in der Äthylbromidphase gemessene Aktivität in Prozenten der Gesamtaktivität gegen den Partialdruck des Acetylens aufgetragen. Der Partialdruck des *HBr* betrug in der Regel 10 mm; die Versuche mit hiervon abweichendem *HBr*-Partialdruck

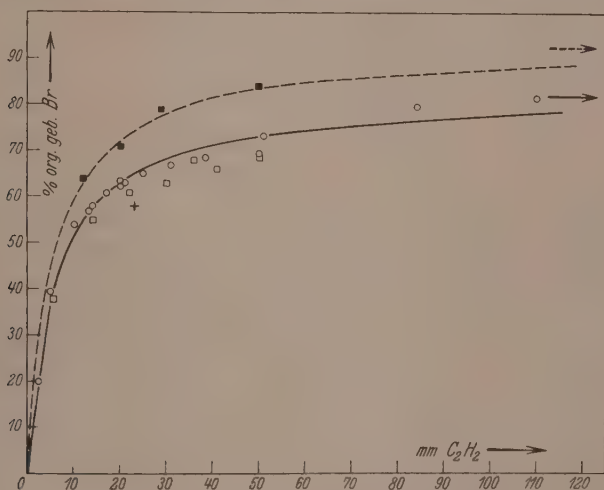


Abb. 2. Abhängigkeit der Aktivität der Äthylbromidphase in Prozenten der Gesamtaktivität vom Acetylenpartialdruck.

○ Versuche mit kurzer Aktivierungsdauer. □ Versuche mit langer Aktivierungsdauer. ■ Versuche mit *D*Br. + Versuch mit H_2 -Zusatz.

sind in Tabelle 1 nochmals gesondert angegeben. Die Menge des vom Acetylen abgefangenen aktivierten Broms ist danach unabhängig vom Partialdruck des *HBr*.

Sämtliche angeführte Versuche wurden bei einer Temperatur zwischen 18° und 20° C ausgeführt. Orientierende Versuche hatten ergeben, daß die Temperaturabhängigkeit der Ergebnisse gering ist. Bei zunehmender Temperatur nimmt die Menge des vom Acetylen abgefangenen aktiven Broms ab.

Zwei Versuche, bei denen an die Elektroden 1000 Volt angelegt wurden, hatten kein abweichendes Ergebnis. Auch das Ergebnis

zweier Versuche mit Fremdgaszusatz, und zwar mit je 600 mm CO_2 und H_2 , ordnet sich zwanglos ein, ohne daß ein Einfluß des Fremdgases erkannt werden konnte (Tabelle 1).

Tabelle 1.

[HBr] mm	[C_2H_2] mm	Dauer der Aktivierung	% der Aktivität organisch gebunden	
5	51	45 Min.	73	
10	50	50 Min.	69·5	1000 Volt
19	50	14 Std.	68	
2	13	45 Min.	57	
10	14	45 Min.	58	
10	20	45 Min.	62·5	
20	21	45 Min.	63	
30	20	50 Min.	63·5	
10	31	12 Std.	67	1000 Volt
10	23	4 Std.	58	600 mm H_2
10	30	17 Std.	64	600 mm CO_2

Auch die Aktivierungsdauer hat keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis; eine kleine Abhängigkeit scheint jedoch vorhanden zu sein. Die Ergebnisse der Versuche mit langer Aktivierungsdauer stimmen zwar im einzelnen innerhalb der Fehlergrenzen gerade noch mit den anderen überein, in ihrer Gesamtheit deuten sie jedoch darauf hin, daß bei langer Aktivierungsdauer relativ etwas weniger aktives Brom organisch gebunden wird, als bei kurzer (Abb. 2)¹⁾.

Bei drei Versuchen wurde DBr (10 mm) anstatt HBr zugegeben. Die Versuche mit DBr ergaben eine bedeutend stärkere Wirksamkeit des Acetylens (Abb. 2).

Beispiel eines Versuches.

Aktivierungsdauer: 50 Minuten

C_2H_5Br : 2 cm³=82 mm

HBr : 10 mm

C_2H_2 : 20 mm

A	Phase	N
12	Wasser	55
15	Äthylbromid	79
18	Wasser	52
21	Äthylbromid	76
24	Wasser	42
	Leerlauf des Zählrohres	13

A=Zeit seit der Unterbrechung der Aktivierung bis zum Beginn des Zählens.

N=Zahl der in den 2 Minuten gezählten Stöße.

¹⁾ Siehe Fußnote 2, S. 308.

Versuche mit aus technischem Calciumkarbid hergestelltem Acetylen, das geringe Mengen von Phosphorwasserstoff enthielt, ergaben stark abweichende, zu niedere Werte für das organisch gebundene ^{80}Br . Offenbar reagiert Phosphorwasserstoff im Laufe von Folgereaktionen mit dem aktiven ^{80}Br zu Bromwasserstoff. Spuren von Luft, die absichtlich bei einem Versuch zugegeben worden waren, änderten das Ergebnis nicht.

Diskussion.

Durch Aktivieren von gasförmigen Äthylbromid bei Gegenwart von Bromwasserstoff läßt sich zeigen, daß über 97% der aktivierten Br -Teilchen aus dem Molekülverband losgerissen werden. Der hohe Anteil organisch gebundenen aktiven Broms, der beim Aktivieren flüssiger Bromverbindungen erhalten wurde, muß also auf chemische Sekundärreaktionen zurückgeführt werden.

Würde die Energie von $8 \cdot 10^6$ eV in zwei gleichen Quanten von je $4 \cdot 10^6$ eV beim Neutroneneinfang vom Bromkern abgegeben werden, dann erhält man aus Gleichung (1) für die durch den COMPTON-Rückstoß übertragene Energie pro Quant etwa 2200 kcal/Mol. Die aus den Impulsen beider Quanten resultierende Energieübertragung unterscheidet sich von diesem Wert um den Faktor $4 \cos^2 \alpha/2$, wobei α der Winkel ist, den die beiden Impulse einschließen. Wie die Rechnung zeigt, ist die Bindungsbeanspruchung durch den Rückstoß der beiden Quanten nur dann kleiner als die Bindungsenergie der $\text{C}-\text{Br}$ -Bindung von 85.7 kcal, wenn α ungefähr zwischen 170° und 180° liegt. Das wird aber nur in 0.2% aller Fälle der Fall sein. Bei drei oder mehreren gleich großen Quanten würde dieser Fall allerdings wesentlich häufiger eintreten, in Wirklichkeit ist die Energie der Quanten keineswegs stets gleich groß, so daß das Ergebnis durchaus verständlich und mit den von FLEISCHMANN¹⁾ gemachten Angaben in jeder Beziehung vereinbar ist.

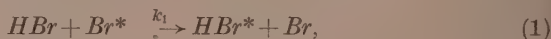
Die Versuche, bei denen ein elektrisches Feld angelegt wurde, zeigen dieselben Ergebnisse, wie die ohne Feld. Das deutet darauf hin, daß, falls überhaupt geladene Teilchen gebildet werden, diese ihre Ladung an andere Moleküle abgeben, bevor sie chemisch reagieren oder an eine Elektrode gelangen können. Man kann wohl damit rechnen, daß Br -Ionen an den Silberelektroden mit Sicherheit adsorbiert werden würden. Bei den Versuchen, bei denen lange aktiviert wurde, wird ein merklicher Anteil an $^{80}\text{Br}^*$ (Halbwertszeit: 4.5 Stunden) gebildet. Dieser Anteil an aktiviertem Brom gibt beim Übergang in das 18-Minuten-Brom sicher Br -Ionen. Sein Beitrag an der Gesamtaktivität beträgt bei längerer Aktivierungsdauer etwa 20%, da um diesen Betrag bei langem Aktivieren die Gesamtaktivität noch ansteigt. Ergebnisse der Versuche mit langer und kurzer Aktivierungs-

1) R. FLEISCHMANN, loc. cit.

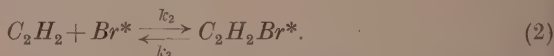
dauer stimmen jedoch im wesentlichen stets überein¹⁾. Die Annahme, daß entstehende Ionen ihre Ladung im allgemeinen bei Zusammenstößen abgeben, ehe sie chemisch reagieren, gewinnt damit weiter an Wahrscheinlichkeit. In der folgenden Arbeit werden damit zusammenhängende Fragen eingehender besprochen.

Wir nehmen also vorerst an, daß, falls geladene Teilchen beim Aktivieren entstehen, diese ihre Ladung abgeben, bevor sie chemisch reagieren. Wir haben es dann nur mit aktiven Bromatomen (im folgenden mit Br^* bezeichnet) zu tun, die unter den vorliegenden Bedingungen auf zwei Arten abreagieren können:

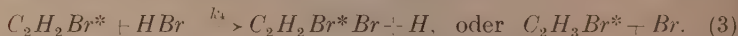
1. Durch Austausch mit HBr



2. durch Anlagerung an Acetylen



Ein Austausch mit C_2H_5Br kommt nach dem Ergebnis der Versuche ohne Acetylenzusatz nicht vor. Über die Reaktion (1) ist nichts bekannt. Eine Rückreaktion kann hier keine Rolle spielen, da HBr gegenüber den Br -Atomen in beliebig großem Überschuß vorhanden ist. Die Anlagerungsreaktion (2) verläuft nach MÜLLER und SCHUMACHER²⁾ im Zweierstoß und ohne Aktivierungswärme. Die Rückreaktion besitzt nach den Autoren eine Aktivierungswärme von etwa 11 kcal. Da, wie das Experiment zeigt, das Verhältnis des durch Stabilisierung des Radikals $C_2H_2Br^*$ gebildeten organisch gebundenen aktiven Broms (im folgenden mit S^* bezeichnet) zu HBr^* unabhängig vom Partialdruck des HBr ist, muß angenommen werden, daß das Radikal $C_2H_2Br^*$ durch eine Reaktion mit HBr stabilisiert wird:



Während des Aktivierens ist die Konzentration $[C_2H_2Br^*]$ des Radikals stationär:

$$k_2[Br^*][C_2H_2] = k_3[C_2H_2Br^*] + k_4[C_2H_2Br^*][HBr].$$

¹⁾ Die systematischen kleinen Abweichungen bei den Versuchen mit langer Aktivierungsdauer kommen daher, daß in der kondensierten Phase vor Beginn und während der Aktivitätsmessung 4·5-Stunden- Br in 18-Minuten- Br übergeht. Ein Teil des organisch gebundenen 4·5-Stunden- Br geht hierbei in die wässrige Phase.

²⁾ K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **39**, 352.

Die Bildungsgeschwindigkeit des stabil organisch gebundenen Br^* (S^*) ist:

$$dS^*/dt = k_4[C_2H_2Br^*][HBr],$$

die des aktiven HBr^*

$$dHBr^*/dt = k_1[Br^*][HBr].$$

Für das gemessene Verhältnis der Menge des organisch gebundenen zu der des als HBr^* vorliegenden aktiven Broms ergibt sich daraus:

$$\frac{S^*}{HBr^*} = \frac{k_2 k_4 [C_2H_2]}{k_1 (k_3 + k_4 [HBr])}. \quad (4)$$

Der Wert wird unabhängig von $[HBr]$, wenn k_3 groß ist gegen $k_4[HBr]$. Wie die Versuche ergaben, ist das zumindest im Bereich der Messungen zwischen 3 und 30 mm $[HBr]$ der Fall. Ferner ergaben sie, daß S^*/HBr^* bei $[C_2H_2] = 30 \text{ mm} = 1$ wird. Für $[HBr] = 3$ bis 30 mm und $[C_2H_2] = 30 \text{ mm}$ gilt daher:

$$\frac{S^*}{HBr^*} = \frac{k_4 [HBr] \cdot k_2 [C_2H_2]}{k_3 \cdot k_1 [HBr]} = 1.$$

Da $k_1[HBr]$ klein ist gegen k_3 , muß $k_1[HBr]$ klein sein gegen $k_2[C_2H_2]$; d. h. die Austauschreaktion (1) verläuft zumindest um einen Faktor 100 langsamer als die Anlagerungsreaktion (2).

Daß S^*/HBr^* mit zunehmendem Acetylenpartialdruck nicht gegen unendlich geht, wird verständlich, wenn man annimmt, daß das Radikal C_2H_2Br mit HBr nicht nur nach Gleichung (3) reagieren, sondern auch das Br austauschen kann:



Berücksichtigt man diese Reaktion, so erhält man statt Gleichung (5) eine Gleichung von der Form:

$$\frac{S^*}{HBr^*} = \frac{a[C_2H_2]}{b + c[C_2H_2]}. \quad (7)$$

In Abb. 2 entsprechen die durch die Meßpunkte gelegten Kurven einer Abhängigkeit nach Gleichung (7). Daß der Prozeß nach Gleichung (6) bei den Messungen mit DBr anstatt HBr eine geringere Rolle spielt, ist als eine Folge der Unterschiede der Nullpunktschwingungsenergie, der H - bzw. D -Verbindung zu erwarten.

Besonderes Interesse beansprucht der Befund, daß auch die Anwesenheit eines großen Überschusses an Wasserstoff keine wesentliche Änderung des Ergebnisses bewirkt. Die Reaktion



besitzt nach BODENSTEIN und LÜTKEMEYER¹⁾ eine Aktivierungswärme von 17'64 kcal. Der sterische Faktor dieser Reaktion wird zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ angenommen²⁾. Das beim Aktivieren aus dem Molekül losgeschlagene Br^* besitzt eine Translationsenergie von einigen 1000 kcal/Mol, die es allmählich bei Zusammenstößen abgibt; und zwar kann bei einem zentralen Stoß mit dem ungefähr gleich schweren HBr die gesamte Energie, bei Zusammenstößen mit einem ungleich schweren Molekül jedoch maximal nur der Bruchteil

$$\frac{4 M_{Br} M_1}{(M_{Br} + M_1)^2}$$

übertragen werden. Bei Zusammenstößen mit dem leichten H_2 kann also maximal nur rund $\frac{1}{10}$ der Translationsenergie des Bromatoms übertragen werden. Die im Mittel abgegebene Energie beträgt jeweils etwa die Hälfte des Maximalwertes. Damit ein Zusammenstoß von Br mit H_2 zu einer Reaktion nach Gleichung (8) führen kann, muß das Br -Atom das M_{Br}/M_{H_2} -fache der Aktivierungsenergie, d. h. 700 kcal/Mol an Translationsenergie besitzen. Da die anwesende Wasserstoffmenge etwa das fünffache der der schweren Gase betrug und die Zusammenstöße mit H_2 für die Energieabgabe nur wenig ins Gewicht fallen, besaßen unter den Versuchsbedingungen die aktivierten Br -Atome sicher bei mehr als fünf, vermutlich bei zehn bis zwanzig Zusammenstößen mit Wasserstoff eine größere Energie, als die zur Reaktion nötige. Es wäre demnach zu erwarten gewesen, daß das aktive Brom in der Hauptsache nach Gleichung (8) zu HBr^* reagiert, und nur wenig organisch gebundenes Br^* gefunden wurde. Da das nicht der Fall ist, ist wohl anzunehmen, daß die Reaktion (8) entweder einen kleineren sterischen Faktor besitzt als den oben angegebenen, oder daß ihr sterischer Faktor wieder abnimmt, wenn die Aktivierungsenergie stark überschritten wird.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde Äthylbromid in der Gasphase bei Gegenwart von HBr oder DBr und Acetylen mit Neutronen aktiviert und untersucht, wieviel von dem aktivierten Brom nach dem Aktivieren in wasserlöslicher und wieviel in organisch gebundener Form vorliegt. Ist kein Acetylen zugegen, dann findet man

¹⁾ M. BODENSTEIN und H. LÜTKEMEYER, Z. physik. Chem. **114** (1925) 208.

²⁾ Siehe: W. JOST, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 95.

praktisch alles aktive Brom im Bromwasserstoff und somit in wasserlöslicher Form. Das Bromatom wird beim Neutroneneinfang in 97 bis 100 % aller Fälle aus dem Äthylbromid losgerissen und tauscht dann mit dem Bromwasserstoff aus. Ist Acetylen zugegen, dann reagiert ein vom Partialdruck des Acetylens abhängiger Bruchteil der aktiven Bromteilchen mit dem Acetylen zu einer organischen Bromverbindung, ehe ein Austausch mit Bromwasserstoff stattfindet. Der vom Acetylen abgefangene Teil des aktiven Broms ist unabhängig vom Partialdruck des Bromwasserstoffes. Er ist unter sonst gleichen Bedingungen bei Anwesenheit von $D\text{Br}$ größer, als von $H\text{Br}$. Seine Temperaturabhängigkeit ist gering. Er wird mit steigender Temperatur kleiner. Der Teil des aktiven Broms, der vom Acetylen abgefangen wird, wird durch die Anwesenheit eines Überschusses von CO_2 oder H_2 nicht wesentlich beeinflusst. Da die Möglichkeit besteht, daß beim Aktivieren das aktive Brom als geladenes Teilchen entsteht, wurde an zwei Elektroden im Reaktionsgefäß während des Aktivierens eine Spannung von 1000 Volt angelegt. Das elektrische Feld hatte keinen Einfluß auf das Ergebnis.

Diese experimentellen Befunde wurden eingehend diskutiert und unter anderem aus ihnen geschlossen, daß die Austauschreaktion $H\text{Br} + \text{Br}^*$ mehr als 100mal langsamer verläuft, als die Anlagerungsreaktion $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{Br}^*$, die nach MÜLLER und SCHUMACHER im Zweierstoß und ohne Aktivierungswärme verläuft. Der Versuch mit Wasserstoffzusatz zeigt, daß die nach dem Aktivieren sehr energiereichen Br^* -Teilchen mit H_2 nicht merklich zu $H\text{Br}^* + \text{H}$ reagieren, obwohl diese Reaktion nur eine Aktivierungswärme von 17.6 kcal besitzt. Der sterische Faktor dieser Reaktion soll etwa 0.20 bis 0.25 betragen. Da jedoch jedes Teilchen nach dem Aktivieren sicher über fünf Zusammenstöße mit H_2 erfährt, deren Energie die zur Reaktion notwendige Aktivierungswärme überschreitet, muß angenommen werden, daß zumindest dann, wenn die Aktivierungsenergie wesentlich überschritten wird, der sterische Faktor bedeutend kleiner ist.

Hamburg, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Das Verhalten von Bromwasserstoff bei Bromkernprozessen.

Von

Hans Sueß.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 9. 12. 39.)

Durch den COMPTON-Rückstoß der beim Neutroneneinfang emittierten γ -Quanten wird die $H-Br$ -Bindung im Bromwasserstoff wegen der geringen Masse des H -Atoms im allgemeinen primär nicht bis zum Zerreißen beansprucht. Es wird im folgenden gezeigt, daß auch in diesem Falle Br -Teilchen auftreten, die mit Acetylen reagieren. Ferner wird das Verhalten von HBr beim Übergang des 4·5-Stunden-Broms in das isomere 18-Minuten-Brom untersucht. Die in diesem Zusammenhang auftretenden Probleme werden diskutiert.

Einleitung.

Für das Zustandekommen einer chemischen Reaktion ist im allgemeinen eine bestimmte Energie nötig, die den reagierenden Molekülen als thermische Energie bei Zusammenstößen oder in Form von Lichtquanten zugeführt werden kann. Man unterscheidet daher thermische und photochemische Reaktionen, deren Studium uns unsere Kenntnis vom Mechanismus chemischer Reaktionen vermittelt. Der Gedanke ist verlockend, die für eine Reaktion nötige Energie auf anderem, neuem Wege zuzuführen und hierzu die bei Kernprozessen auftretende Rückstoßenergie emittierter γ -Quanten zu verwenden. Die Schwierigkeit, auf die man hierbei stößt, ist erstens die, daß diese Energie durch den Kernprozeß genau vorgegeben ist und zweitens, daß sie in der Regel die für chemische Reaktionen notwendige um ein Vielfaches überschreitet. Dazu kommt noch, daß die Angaben der Kernphysiker über die γ -Quantenemission beim Neutroneneinfang meist mehr qualitativer Natur sind und die Rückstoßenergien in vielen Fällen mit der notwendigen Genauigkeit nicht bekannt sind. Wenn auch aus diesen und anderen Gründen die in der vorliegenden Arbeit behandelten Probleme nicht durchweg einer abschließenden und eindeutigen Lösung zugeführt werden konnten, so sollen doch im Folgenden die Möglichkeiten aufgezeigt werden, in welcher Hinsicht weitere Untersuchungen dieser Art zur Lösung grundlegender Probleme reaktionskinetischer Art beitragen können.

Problemstellung.

Wie in der vorhergehenden Arbeit ausgeführt wurde, bewirkt die beim Neutroneneinfang auftretende γ -Strahlung in der Regel ein Zerreißen der Molekülbindung und ein Lostrennen des einfangenden Atoms von dem Molekülrest. In Fällen jedoch, bei denen ein schwerer Kern ein Neutron einfängt, der an ein besonders leichtes Atom, etwa an H , gebunden ist, muß das nicht der Fall sein.

Erhält in einem zweiatomigen Molekül der eine Atomkern mit der Masse M (Masse des zweiten Atoms $= m$) einen Impuls p , dann verteilt sich die Energie

$$E_M = \frac{p^2}{2M}$$

auf Translationsenergie des Gesamtschwerpunktes des Moleküls (E_{M+m}) und auf innere Energie des Moleküls (E_i), die zur Anregung oder Dissoziation führt.

$$E_M = E_{M+m} + E_i.$$

Nach dem Impulssatz ist

$$E_{M+m} = \frac{p^2}{2(M+m)}$$

und daher

$$E_i = \frac{p^2}{2M} \cdot \frac{m}{M+m}. \quad (1)$$

Die Energie E_i , mit der die Molekülbindung beansprucht wird, ist daher um den Faktor $m/M+m$ kleiner als die insgesamt auf das emittierende Atom übertragene Energie. Voraussetzung hierbei ist, daß der Rückstoßimpuls primär nur auf den Kern übertragen wird, der das γ -Quant emittiert. Wäre das nicht der Fall, dann wäre die Energie der Bindungsbeanspruchung noch geringer.

Eine etwas gröbere Näherung, die für den Fall gilt, daß M groß ist gegen m , erhält man anschaulicher durch folgende Überlegung: Erhält in dem zweiatomigen Molekül das eine Atom mit der Masse M durch einen Stoß die Energie E_M , dann besitzen die Atome im ersten Augenblick eine Relativgeschwindigkeit $\sqrt{2E_M/M}$ zueinander. Die kinetische Energie, mit der der leichte Kern gegen den Potentialberg der Bindungskräfte anläuft, ist daher $E_M \cdot m/M$. Das ist auch die Energie E_i , mit der die Bindungskraft maximal beansprucht werden kann.

Die nächstliegenden Beispiele für Verbindungen, die demnach beim Neutroneneinfang primär nicht oder nur selten zerrissen werden, sind HBr und HJ . Bei HBr , mit dem wir uns in der vorliegenden Arbeit beschäftigen, beträgt die Bindungsenergie 85.7 kcal.



Die insgesamt emittierte γ -Energie von $8 \cdot 10^6$ eV, der eine Energieübertragung auf das Br von 9000 kcal/Mol entspricht, kann zwar ein

Zerreißen bewirken, nach FLEISCHMANN¹⁾ wird jedoch diese Energie häufig in mehreren, im Mittel in nahezu zwei Quanten emittiert, deren mittlere Energie etwa $5 \cdot 10^6$ eV beträgt. Ein γ -Quant von $5 \cdot 10^6$ eV überträgt bei der Emission auf den *Br*-Kern eine Energie von etwa 3500 kcal/Mol; die *H*—*Br*-Bindung wird dann mit 44 kcal/Mol beansprucht. Nur in den seltenen Fällen, in denen ein Quant von über $7 \cdot 10^6$ eV emittiert wird oder die Impulse nahezu die gleiche Richtung haben, kann ein Zerreißen der Bindung erfolgen.

Es ist demnach nicht zu erwarten, daß *HBr* in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle während des Neutroneneinfangprozesses zerrissen wird, es besteht aber weiter die Möglichkeit, daß die energiereichen, raschfliegenden *HBr*-Moleküle sich bei Zusammenstößen mit anderen langsamen Molekülen zerschlagen. Energetisch besteht hierfür für jedes Molekül im Mittel bis etwa zum sechsten Zusammenstoß in einem gleichschweren Gas die Möglichkeit. Damit bei einem dieser Zusammenstöße ein Zerreißen der Molekülbindung eintritt, ist es notwendig, daß entweder die hohe Translationsenergie in Schwingungsenergie übergeht, oder daß durch die energiereichen Zusammenstöße eine außerordentliche Störung der Elektronenhülle, allenfalls bis zur Ionisation, stattfindet. Ob diese Prozesse unter den vorliegenden extremen Bedingungen eintreten, kann nicht vorhergesehen werden.

Es erscheint demnach von Interesse, zu untersuchen, ob auch beim Aktivieren von *HBr* das aktivierte Brom als Ion oder Atom auftritt oder ob die Bindung an den Wasserstoff erhalten bleibt. Die Möglichkeit hierzu bietet die Tatsache, über die in der vorhergehenden Arbeit berichtet wurde, daß durch Acetylen die aus den Molekülen losgerissenen Teilchen abgefangen und organisch gebunden werden, ehe sie mit Bromwasserstoff austauschen.

Ferner soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, wie sich $H^{80}Br^*$ (Halbwertszeit 4,5 Stunden) beim Übergang in $H^{80}Br$ (Halbwertszeit 18 Minuten) verhält.

SEGRÈ, HALFORD und SEABORG²⁾ haben festgestellt, daß sich aus tertiärem Butylbromid, das $^{80}Br^*$ enthält, bei Gegenwart von Wasser und Methylalkohol aktiver Bromwasserstoff bildet, der nur das 18-Minuten-Isomere enthält. Sie haben so den genetischen Zusammenhang der beiden Isomeren nachgewiesen und gezeigt, daß die beiden Isomere chemisch getrennt werden können. Die Autoren nehmen an, daß bei der durch „innere Umwandlung“ hervorgerufene Emission eines Elek-

¹⁾ R. FLEISCHMANN, Z. Physik **103** (1936) 113.

²⁾ E. SEGRÈ, R. S. HALFORD und G. T. SEABORG, Physic. Rev. **55** (1939) 321.

trons die chemische Bindung zwar durch den Rückstoß nicht unmittelbar zerrissen wird, — hierzu würde die Rückstoßenergie nicht ausreichen — aber doch in einen angeregten Zustand versetzt wird, so daß das Butylbromidmolekül bei den folgenden Zusammenstößen mit H_2O oder CH_3OH verseift wird.

Ähnliche Versuche haben DE VAULT und LILBY¹⁾ angestellt. Sie haben aus einer Lösung, die $^{80}Br^*O_3^-$ -Ionen enthielt, mit Silbernitrat $AgBr$ gefällt und gezeigt, daß der Niederschlag etwa 75% des aus dem $^{80}Br^*$ entstehenden ^{80}Br enthält.

Die bei dem Übergang von $^{80}Br^*$ in ^{80}Br emittierte Energie beträgt nach VALLEY und MCCREARY $4.5 \cdot 10^4$ eV²⁾. Der Rückstoß einer so weichen γ -Strahlung würde sicher bei weitem nicht ausreichen, um ein Zerreißen des Moleküls zu bewirken. Nun tritt hier „innere Umwandlung“ auf, d. h. an Stelle des γ -Quants wird ein Elektron der K - oder L -Schale der Elektronenhülle emittiert. Aber auch der bei dieser Elektronenemission auftretende Rückstoß kann, wie die Rechnung zeigt, mechanisch die $H-Br$ -Bindung bei weitem nicht zerreißen.

Es erscheint jedoch wahrscheinlich, daß das durch die Emission eines Elektrons einer inneren Schale hochangeregte $(HBr)^+$ beim Übergang in den stabilen Grundzustand in ein H -Atom und ein Br^+ -Ion zerfällt. Ob dieser Zerfall eintritt und ob sich das entstandene Br^+ dem Acetylen gegenüber anders verhält, als die beim Neutroneneinfang entstehenden Teilchen sollte untersucht werden.

Schließlich wurden zum Vergleich zwei orientierende Versuche ausgeführt, bei denen aktivierte Bromatome in Gegenwart von Acetylen und Bromwasserstoff photochemisch aus radioaktivem Br_2 erzeugt wurden.

Das Verhalten von Bromwasserstoff beim Neutroneneinfang.

Die bei den Experimenten verwendete Apparatur und die Ausführung der Versuche wurde in der vorhergehenden Arbeit beschrieben.

Der Partialdruck des Bromwasserstoffes beim Aktivieren betrug bei diesen Versuchen 40 bis 50 mm, da sich bei höheren Drucken experimentelle Schwierigkeiten ergeben hatten. Die erhaltene Gesamtaktivität war demnach entsprechend geringer als bei den Versuchen mit Äthylbromid, bei denen der Br -Druck etwa 90 mm betrug; dem entsprechend waren die Ergebnisse wesentlich ungenauer. Nach Beendigung der Aktivierung und Entfernen der Neutronenquelle

¹⁾ DON C. DE VAULT und W. F. LILBY, Physic. Rev. **55** (1939) 322.

²⁾ G. E. VALLEY und R. L. MCCREARY, Physic. Rev. **55** (1939) 666.

wurden 2 cm^3 Äthylbromid in den Reaktionskolben verdampft und erst dann der Inhalt in der bekannten Weise auskondensiert. Es sollte so verhindert werden, daß etwas von den überaus geringen Mengen an organischen aktiven Bromverbindungen, die sich während des Aktivierens bilden, durch Adsorption an der Wand oder im Hahnfett verloren gehen.

In Abb. 1 ist die gefundene Aktivität der Äthylbromidphase in Prozenten der Gesamtaktivität gegen den Partialdruck des Acetylens

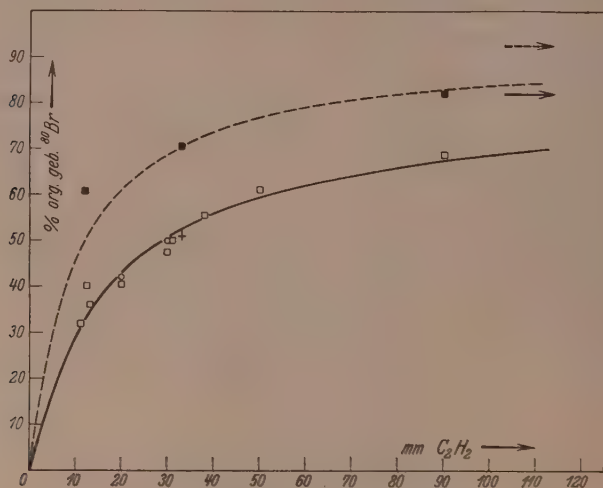


Abb. 1. Abhängigkeit der Aktivität der Äthylbromidphase in Prozenten der Gesamtaktivität vom Acetylenpartialdruck.

○ Versuche mit kurzer Aktivierungsdauer. □ Versuche mit langer Aktivierungsdauer. ■ Versuche mit D_{Br} . + Versuch mit H_2 -Zusatz.

aufgetragen. Wie ein Vergleich mit den auf S. 305 dargestellten Messungen zeigt, liegen die Werte für das beim Aktivieren von HBr vom Acetylen abgefangene aktive Brom niedriger als die beim Aktivieren von Äthylbromid erhaltenen. Es hatte so nach den ersten Messungen den Anschein, als ob in der Tat ein Teil des HBr beim Neutroneneinfang nicht zerrissen werden würde. Es wurden daher zum Vergleich Versuche mit D_{Br} ausgeführt. Bei D_{Br} ist die Bindungsbeanspruchung durch den COMPTON-Rückstoß doppelt so groß als bei HBr , so daß erwartet werden muß, daß, wenn HBr teilweise zerrissen wird, bei D_{Br} bereits praktisch in jedem Falle die Bindung

zerstört wird. Die Versuche ergaben, daß auch hier die Meßpunkte tiefer liegen als bei den entsprechenden Versuchen mit Äthylbromid. Die abweichenden Ergebnisse müssen daher eine andere Ursache haben. Es scheinen sogar, wie weitere Versuche ergaben, sowohl beim *HBr* als auch beim *DBr* mit zunehmendem Acetylenpartialdruck die Werte demselben Grenzwert zustreben, wie die bei den entsprechenden Versuchen mit Äthylbromid.

In Abb. 1 ist durch die Meßpunkte eine Kurve gelegt, die in gleicher Weise wie in der vorhergehenden Arbeit einer Abhängigkeit

$$\frac{S^*}{HBr^*} = \frac{a[C_2H_2]}{b + c[C_2H_2]}$$

mit dem gleichen Grenzwert für $[C_2H_2] \rightarrow \infty$ entspricht, die jedoch etwas flacher verläuft.

Anzeichen dafür, daß ein Teil des *HBr* beim Aktivieren nicht zerfällt, sind demnach nicht vorhanden.

Bei einem Versuch wurden 600 mm H_2 zugegeben. Das Ergebnis stimmte mit den anderen überein (Abb. 1). Falls ein Zerschlagen der *HBr*-Moleküle bei Zusammenstößen für die Spaltung verantwortlich ist, so muß dies demnach auch bei den bedeutend energieärmeren Stößen mit H_2 im gleichen Maße eintreten. Eine Ionisation durch Zusammenstöße ist in diesem Falle energetisch nicht möglich.

Darstellung von aktiviertem *HBr* und *Br*₂.

Durch bloßes Aktivieren der kleinen Mengen von *HBr* und *Br*₂, wie sie für die im folgenden beschriebenen Versuche benötigt wurden, mit der zur Verfügung stehenden Neutronenquelle aus 40 mg Radium war es nicht möglich, hinreichend aktive Produkte zu erhalten. Es war daher nötig, ein Verfahren zu suchen, das es gestattet, auf einfache Weise das beim Aktivieren größerer Mengen einer Bromverbindung entstandene aktive *Br* in kleinen Mengen von gasförmigem *HBr*, *DBr* oder *Br*₂ zu konzentrieren. Folgendes Verfahren läßt sich rasch und einfach durchführen, so daß es auch bei Versuchen mit kurzlebigen Stoffen zweckmäßig ist. Es kann in gleicher Weise für die Halogene Chlor und Jod angewendet werden.

Zunächst wurde eine größere Menge Äthylbromid aktiviert, dann das aktive *Br* mit Wasser, dem etwas *NaBr* zugesetzt war, ausgeschüttelt und hierauf, nach Abtrennen des Äthylbromids, das *Br* mit *HgNO*₃ als *Hg*₂*Br*₂ gefällt. Die kleine Menge Quecksilberbromid wurde abfiltriert und vom Filter in einen Kolben (1½ l) gebracht.

Der Kolben wurde evakuiert und das Hg_2Br_2 durch Erwärmen getrocknet. Hierauf wurde die gewünschte Menge von HBr oder Br_2 in den Kolben eingelassen und das Hg_2Br_2 mehrmals im Kolben durch Erhitzen mit der Flamme an kältere Stellen sublimiert. Das Hg_2Br_2 tauscht hierbei mit dem Gas das aktive Brom aus.

Das Verhalten von $H^{80}Br^*$ beim Übergang in $H^{80}Br$.

Bei der Herstellung des radioaktiven Bromwasserstoffes in der oben angegebenen Weise wurde das Äthylbromid etwa 12 Stunden lang aktiviert, so daß die 4·5-Stunden-Periode voll, die 36-Stunden-Perioden nur sehr wenig angeklungen war. Der aktive Bromwasserstoff wurde mit Äthylbromid, Acetylen oder beidem in den gleichen Reaktionskolben gebracht, in dem die anderen Versuche ausgeführt worden waren. Sein Partialdruck betrug dort 10 mm. Die Gase wurden 1·5 Stunden im Reaktionskolben belassen und dann in der angegebenen Weise in 2 cm³ Wasser gelöst bzw. ausgefroren. Die Zeit seit der Unterbrechung der Aktivierung betrug dann etwa 4 Stunden. In dieser Zeit war die ursprünglich vorhandene 18-Minuten-Aktivität vollkommen abgeklungen. Die Aktivität der beiden Phasen von je 2 cm³ Wasser und Äthylbromid wurden sodann abwechselnd einige Minuten hindurch gemessen und die Zahl der vom Zählrohr pro Minute angezeigten Teilchen festgestellt. Die Summen der in beiden Phasen pro Minute gezählten Teilchen betrug 200 bis 250.

Bei dem ersten Versuch wurden 10 mm aktives HBr mit 2 cm³ (82 mm) Äthylbromid in den Kolben gebracht. Obwohl die wässrige Phase 245 Teilchen pro Minute ergab, war das Äthylbromid inaktiv geblieben. Ein Austausch von aktivem Brom mit Äthylbromid findet auch in diesem Falle, bei dem geladene Teilchen auftreten, sicher nicht statt.

Drei Versuche wurden mit 10 mm aktivem HBr und 30 mm C_2H_2 in der angegebenen Weise ausgeführt. Bei einem dieser Versuche war außerdem auch 82 mm Äthylbromiddampf anwesend. Alle drei Versuche hatten das gleiche Ergebnis. Beim Übergang des 4·5-Stunden-Isomeren ($H^{80}Br^*$) in das 18-Minuten-Isomere ($H^{80}Br$) reagiert ein großer Teil mit dem Acetylen. Die Äthylbromidphase, in der dieses organisch gebundene Brom (S^*) gelöst ist, enthält eine Aktivität, die mit einer Halbwertszeit von 18 Minuten abklingt, während die Aktivität des im Wasser gelösten HBr zunächst ansteigt, bis das ^{80}Br , das während des Versuches vom Acetylen abgefangen wurde, wieder

aus dem $^{80}\text{Br}^*$ nachgebildet ist (Abb. 2). Die Summe der Aktivitäten der beiden Phasen muß mit einer Halbwertszeit von 4,5 Stunden sinken. Extrapoliert man die Messungen bis zu dem Zeitpunkt der Unterbrechung des Versuches und des Kondensierens der Gase, dann erhält man mit den anderen Versuchsergebnissen vergleichbare Größen, nämlich den Teil des ^{80}Br , der mit dem Acetylen reagiert, zu dem, der mit Bromwasserstoff ausgetauscht hat. Die bei der Umwandlung von $^{80}\text{Br}^*$ in ^{80}Br auftretende weiche Strahlung wird vom Zählrohr nicht registriert.

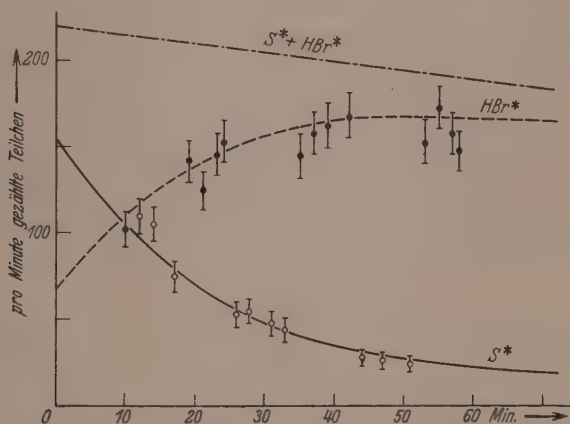


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der Aktivität der beiden Phasen.

S^* = Aktivität der Äthylbromidphase (18-Minuten-Periode). $S^* + \text{HBr}^*$ = berechnete Summe der Aktivitäten (4,5-Stunden-Periode).

Die drei Versuche ergaben, daß bei 30 mm Acetylenpartialdruck $70 \pm 2\%$ des bei der Umwandlung sich bildenden ^{80}Br mit dem Acetylen reagiert. Wenn man annimmt, daß auch der Rest nicht im ursprünglichen Molekül verbleibt, sondern durch Austausch in das HBr gelangt, dann stimmt dieser Wert überein mit dem, der für das vom Acetylen abgefangene aktive Brom beim Aktivieren von Äthylbromid erhalten wurde.

Photochemische Versuche mit ^{82}Br .

Es schien von Interesse, zu sehen, ob photochemisch erzeugte Br -Atome mit HBr und C_2H_2 im gleichen Verhältnis reagieren, wie die bei Kernprozessen gebildeten Br -Teilchen. Es wurden hierzu zwei

orientierende Versuche ausgeführt, bei denen 1 bis 2 mm Br_2 , das ^{82}Br (Halbwertszeit 36 Stunden) enthielt, in einem 5-l-Kolben mit 20 mm HBr bzw. DBr und 30 mm C_2H_2 zusammengebracht wurde. Es wurde dann einige Sekunden mit einer Quecksilber-Quarzlampe belichtet, bis die Färbung des Br -Dampfes verschwunden war, dann die Gase zusammen mit Äthylbromid kondensiert bzw. in Wasser gelöst und die Aktivität der beiden Phasen gemessen. Mit jeder Phase wurden etwa 200 Zählrohrstöße gezählt; die Aktivität betrug rund 10 Stöße/Min. Der Versuch mit HBr ergab, daß 45%, der mit DBr , daß 50% des aktiven Broms mit Acetylen reagiert hatten. Eine quantitative Übereinstimmung mit den anderen Versuchen konnte nicht erwartet werden, da das in einer gegenüber dem HBr bzw. DBr nicht zu vernachlässigenden Menge vorhandene Br_2 sich an den Folgereaktionen beteiligen konnte und überdies Wandreaktionen nicht ausgeschlossen waren. Immerhin ergaben diese orientierenden Versuche, daß zwischen der Reaktionsweise der bei den Kernprozessen gebildeten Teilchen und den photochemisch erzeugten Atomen kein qualitativer Unterschied besteht.

Zusammenfassende Diskussion.

In der vorliegenden und der dieser vorangehenden Arbeit wurden vier verschiedene Prozesse untersucht, bei denen radioaktives Brom beteiligt war. Es sollte festgestellt werden, ob bei diesen Prozessen aktive Bromteilchen auftreten. Hierzu wurde untersucht, wie das aktive Brom bei Anwesenheit von Bromwasserstoff und Acetylen reagiert. Die vier Prozesse, die das aktive, reaktionsfähige Brom lieferten, waren folgende:

1. Neutroneneinfang von Äthylbromid.
2. Neutroneneinfang von HBr und DBr .
3. Übergang von $H^{80}Br^*$ (Halbwertszeit 4,5 Stunden) in $H^{80}Br$ (Halbwertszeit 18 Minuten).
4. Photochemische Atombildung aus $^{82}Br_2$.

Im Falle 1 entsteht das reaktionsfähige aktive Brom als Br -Atom oder Br -Ion beim Zerreißen der Molekülbindung durch den COMPTON-Rückstoß der beim Neutroneneinfang ausgesandten γ -Quanten.

Im Falle 2 reicht die beim Neutroneneinfang auftretende Rückstoßenergie der emittierten γ -Quanten im allgemeinen nicht aus, um die Molekülbindung zu zerreißen. Es entstehen primär im Mittel

mit etwa 45 kcal angeregte Moleküle mit sehr hoher Translationsenergie. Daß diese angeregten HBr -Moleküle bimolekular mit dem Acetylen reagieren können, erscheint wenig wahrscheinlich, da eine entsprechende thermische Reaktion mit so geringer Aktivierungsenergie nicht bekannt ist. Viel wahrscheinlicher ist es, daß die energiereichen Moleküle bei Zusammenstößen mit langsamen Molekülen zerreißen. Bei DBr wird im Mittel die Molekülbindung mit einer Schwingungsenergie von etwa 90 kcal angeregt. Diese reicht aus, um die Moleküle in Atome (nicht in Ionen) zu zerreißen.

Im Falle 3 entsteht primär ein in der Elektronenhülle hochangeregtes $(HBr)^+$, das, wie man anzunehmen hat, beim Übergang in den Grundzustand in ein H -Atom und ein Br^+ -Ion zerfällt.

Im Falle 4 werden photochemisch Br -Atome gebildet.

Die auf diese vier Arten entstandenen Br -Teilchen verhielten sich qualitativ gleich. Ein Teil von ihnen tauscht bei Anwesenheit von Acetylen und Bromwasserstoff mit dem Bromwasserstoff aus, während ein anderer mit dem Acetylen zu einer organischen Br -Verbindung reagiert. Bei Anwesenheit von DBr statt HBr ist der Anteil, der mit dem Acetylen reagiert, stets größer.

Bei 2 und 4 (primär sicher keine Ionen) ist die Menge der vom Acetylen abgefangenen Br -Teilchen etwas kleiner als bei 1 (vielleicht Ionen) und bei 3 (sicher Ionen). Bei 30 mm Acetylen reagieren im Falle 1 und 3 68 bzw. 70 %, im Falle 2 und 4 etwa 45 bis 50 % mit dem Acetylen. Dieser Befund könnte zu der Vermutung Anlaß geben, daß in den Fällen, in denen Ionen gebildet werden, diese bevorzugt mit dem Acetylen reagieren. Es ist jedoch möglich, daß dieser Unterschied durch verschiedenen Verlauf der bei der Stabilisierung des C_2H_2Br -Radikals eintretenden Folgereaktionen verursacht wird. Man hat dann anzunehmen, daß Br -Ionen, sofern sie gebildet werden, ihre Ladung an die anderen, leichter ionisierbaren Teilchen abgeben, bevor sie chemisch reagieren. Versuche mit anderen Gasen, die Br -Atome abfangen, wie etwa Äthylen, könnten weiter zur Klärung dieser Fragen beitragen.

Weitergehende Schlüsse reaktionskinetischer Art aus der Tatsache zu ziehen, daß beim Aktivieren von HBr freie Br -Teilchen entstehen, wird erst möglich sein, wenn genauere kernphysikalische Angaben über den γ -Emissionsprozeß beim Neutroneneinfang vorliegen und analoge Versuche mit HJ ausgeführt worden sind.

Die äußeren Umstände gestatten es augenblicklich nicht, auf weitere zahlreiche Fragen, zu denen die vorliegende Arbeit anregt, näher einzugehen und die Feinheiten der aufgeworfenen Probleme eingehender zu untersuchen.

Herrn Prof. P. HARTECK danke ich für das Interesse, welches er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Herrn Dr. H. JENSEN habe ich für die zahlreichen Diskussionen über kernphysikalische Fragen zu danken. Die Neutronenquelle, die die Versuche ermöglichte, ist von der Deutschen Forschungsgemeinschaft dem Institut zur Verfügung gestellt worden.

Hamburg, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Über die Dipolmomente und innermolekulare Assoziation von mehrwertigen Alkoholen.

Von

Yin Lin Wang.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Halle-Wittenberg.)

(Eingegangen am 23. 12. 39.)

Es werden Messungen der Dichten und der Dielektrizitätskonstanten von Lösungen des Wassers und einiger mehrwertiger Alkohole in Dioxan und von Äthylmercaptan in Benzol mitgeteilt. Aus diesen Messungen werden die Dipolmomente der genannten Stoffe bestimmt und kurz diskutiert.

Im Rahmen einer größeren Untersuchung über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten mußten Messungen der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und der Dichten von Lösungen von Wasser und einigen mehrwertigen Alkoholen in Dioxan und von Äthylmercaptan in Benzol ausgeführt werden. Aus diesen Messungen können unter anderen die Dipolmomente der genannten Verbindungen bestimmt werden, über die im folgenden berichtet werden soll.

Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten wurde mit einer Genauigkeit von etwa 1‰ mit der bereits früher beschriebenen, auf dem Schwebungsverfahren beruhenden Apparatur des Instituts ausgeführt¹⁾. Die Dichten wurden mit einem einfachen Dilatometer von etwa 75 cm^3 Inhalt in einem ebenfalls beschriebenen Verfahren auf etwa $0\text{,}03\text{‰}$ genau gemessen²⁾.

Die Verschiebungspolarisation P_1'' der gelösten Stoffe wurde aus der Atomrefraktion für unendlich lange Wellenlängen additiv bestimmt³⁾, wobei das Ultrarotglied zu 15‰ der Elektronenverschiebungspolarisation angesetzt wurde. Die so gewonnenen Werte der Orientierungspolarisation P_1' der gelösten Stoffe wurden graphisch auf unendlich kleine Verdünnung extrapoliert. Alle Substanzen wur-

¹⁾ K. L. WOLF und J. W. GROSS, Z. physik. Chem. (B) **14** (1930) 305. CHR. HENNINGS, Diss. Kiel 1935. H. HARMS, Diss. Würzburg 1937. ²⁾ H. HARMS, loc. cit. ³⁾ Siehe O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. VI, I B. Leipzig 1935. S. 262/263.

den sorgfältig gereinigt, wobei insbesondere auf Wasserfreiheit zu achten war.

Die Reinheit der Substanzen möge durch die in den Tabellen angegebenen Dichten der reinen Stoffe charakterisiert sein. Das Dioxan wurde mehrmals über Natrium abdestilliert und sorgfältig vor Berührung mit Luft bewahrt. Die Konstanz seiner Eigenschaften möge aus den Werten der Dichte des zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Lösungsmittels ersehen werden¹⁾. Das (auch zur Eichung verwandte) Benzol ist „Benzol kristallisierbar zur Analyse“, das über Natrium abdestilliert wurde.

Die Messungen wurden bei 15° und 30° C ausgeführt. Die Temperaturen wurden in großen Thermostaten mit einer Genauigkeit von etwa 0'005° gleichbleibend gehalten, wobei zur Regulierung der höheren Temperaturen ein Kontaktthermometer und Heizlampen, zur Herstellung der tieferen Temperaturen der früher beschriebene magnetisch geschaltete Hahn²⁾ verwandt wurde. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 1 bis 7 wiedergegeben; die aus ihnen berechneten Dipolmomente sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 1. Wasser (HOH).

Molen- bruch c_1	ϵ		ϵ		P_1'	
	15°	30°	15°	30°	15°	30°
0'00000	1'03890	1'02207	2'224	2'200		
0'07014	1'03915	1'02246	2'691	2'626	81'5	77'0
0'09469	1'03934	1'02273	2'896	2'817	81'4	77'7
0'00000	1'03885	1'02202	2'232	2'203		
0'01005		1'02204		2'255		75'1
0'01501	1'03886	1'02205	2'318	2'283	78'7	76'5
0'02002	1'03886	1'02207	2'350	2'311	80'4	75'8
0'02517	1'03887	1'02210	2'379	2'335	78'9	73'8
0'03519	1'03887	1'02214	2'445	2'398	80'0	76'1
$\epsilon P_1'$ $\left\{ \begin{array}{l} 78'0 \pm 1 \text{ (15° C); } \mu_{15} = 1'91 \cdot 10^{-18} \pm 0'02 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.} \\ 74'5 \pm 2 \text{ (30° C); } \mu_{30} = 1'91 \cdot 10^{-18} \pm 0'02 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.} \end{array} \right.$						

¹⁾ Die Dielektrizitätskonstante des Dioxans beträgt 2'227 bei 15° und 2'201 bei 30°. Diese Werte ergeben sich als Mittelwerte aus vielen an verschiedenen Dioxanproben gewonnenen Messungen. Lediglich zwei Proben wiesen Werte auf, die etwas mehr abweichen, als der Fehlergrenze entspricht. Es handelt sich um geringe Änderungen, die das Dioxan erfährt, wenn es nicht sehr sorgfältig gegen Luft abgeschlossen wird. Die Dichten betragen 1'0389 bei 15° und 1'0221 bei 30° bezogen auf Wasser von 4°. ²⁾ H. HARMS, H. RÖSSLER und K. L. WOLF. Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237; H. RÖSSLER, Diss. Halle 1939.

Tabelle 2. Glykol ($HOCH_2 \cdot CH_2OH$).

Molenbruch c_1	ϱ		ε		P'_1	
	15°	30°	15°	30°	15°	30°
0·00000	1·03883	1·02205	2·232	2·196		
0·02442	1·04027	1·02360	2·422	2·375	104·6	101·8
0·04556	1·04151	1·02493	2·609	2·553	106·0	103·8
0·06918	1·04290	1·02643	2·842	2·767	106·7	103·5
0·07776	1·04341	1·02697	2·927	2·834	105·9	101·2
0·10410	1·04496	1·02864	3·227	3·112	105·7	101·6
0·14663	1·04759	1·03153	3·762	3·587	103·1	98·7
0·26676	1·05571	1·04047	5·743	5·392	92·4	89·9
0·38674	1·06384	1·04933	8·598	8·040	80·6	79·6
0·58528	1·07861	1·06557	15·91	15·27	62·3	62·9
0·79775	1·09729	1·08542	28·73	27·97	46·9	47·5
1·00000	1·11605	1·10567	46·66		35·9	

$${}^0P'_1 \begin{cases} 102 \pm 3 \text{ (15° C); } & \mu_{15} = 2 \cdot 18 \cdot 10^{-18} \pm 0 \cdot 02 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.} \\ 101 \pm 3 \text{ (30° C); } & \mu_{30} = 2 \cdot 20 \cdot 10^{-18} \pm 0 \cdot 02 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.} \end{cases}$$

Tabelle 3. Butandiol-(1, 4) ($HOH_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$).

Molenbruch c_1	ϱ		ε		P'_1	
	15°	30°	15°	30°	15°	30°
0·00000	1·03893	1·02210	2·228	2·209		
0·01687	1·03861	1·02197	2·383	2·351	124·9	118·0
0·02749	1·03840	1·02189	2·493	2·455	128·2	122·3
0·04759	1·03801	1·02168	2·714	2·659	129·6	123·7
0·07106	1·03756	1·02150	3·018	2·938	132·7	126·8
0·09099	1·03722	1·02132	3·290	3·169	132·3	124·6
0·18891	1·03555	1·02054	4·804	4·516	120·5	114·7
0·38936	1·03207	1·01883	9·400	8·678	97·7	95·6
0·58721	1·02846	1·01676	16·37	14·95	79·7	79·0
0·80401	1·02391	1·01365	24·14	22·00	63·8	63·7
1·00000	1·01905	1·01000	32·90	30·16	54·2	54·3

$${}^0P'_1 \begin{cases} 124 \cdot 0 \pm 2 \text{ (15° C); } & \mu_{15} = 2 \cdot 40 \cdot 10^{-18} \pm 0 \cdot 02 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.} \\ 116 \cdot 5 \pm 2 \text{ (30° C); } & \mu_{30} = 2 \cdot 39 \cdot 10^{-18} \pm 0 \cdot 02 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.} \end{cases}$$

Tabelle 4. Dekandiol-(1, 10) [$HOH_2C \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2OH$] bei 15° C.

Molenbruch c_1	ϱ	ε	P'_1
0·00000	1·03901	2·224	
0·01184	1·03572	2·328	121·6
0·01243	1·03556	2·336	124·6
0·01465	1·03499	2·360	127·5
0·01763	1·03422	2·389	128·7

$${}^0P'_1 = 116 \pm 5 \text{ (15° C); } \mu_{15} = 2 \cdot 36 \cdot 10^{-18} \pm 0 \cdot 03 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

Tabelle 5. Glycerin ($\text{HOH}_2\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$).

Molen- bruch c_1	ϱ		ε		P'_1	
	15°	30°	15°	30°	15°	30°
0·00000	1·03901	1·02220	2·224	2·200		
0·01468	1·04210	1·02541	2·389	2·352	151·2	144·4
0·02436	1·04413	1·02751	2·502	2·457	149·4	142·4
0·03935	1·04732	1·03084	2·683	2·631	146·7	142·0
0·04810	1·04916	1·03275	2·800	2·743	146·5	142·8
0·83715	1·22362	1·21347				
0·94969	1·24839	1·23858				
1·00000	1·25890	1·24972				

$${}^0P'_1 \mid 152\cdot5 \pm 2 \text{ (15° C); } \mu_{15} = 2\cdot67 \cdot 10^{-18} = 0\cdot02 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

$$\mid 144 \pm 2 \text{ (30° C); } \mu_{30} = 2\cdot66 \cdot 10^{-18} \pm 0\cdot02 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

Tabelle 6. Trimethyloläthan [$\text{H}_3\text{C}\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$].

Molen- bruch c_1	ϱ		ε		P'_1	
	15°	30°	15°	30°	15°	30°
0·00000	1·03908	1·02230	2·227	2·202		
0·00601	1·03986	1·02313	2·300	2·270	165·7	160·0
0·00000	1·03897	1·02216	2·228	2·202		
0·00715	1·04007	1·02331	2·317	2·287	170·0	167·1
0·00863	1·04028	1·02355	2·337	2·305	172·1	167·3
0·00938	1·04040	1·02369	2·351	2·316	178·1	169·8

$${}^0P'_1 \mid 160 \pm 10 \text{ (15° C); } \mu_{15} = 2\cdot76 \cdot 10^{-18} = 0\cdot08 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

$$\mid 155 \pm 12 \text{ (30° C); } \mu_{30} = 2\cdot76 \cdot 10^{-18} \pm 0\cdot10 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

Tabelle 7. Äthylmercaptan ($\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{SH}$) bei 15° C.

Molenbruch c_1	ϱ	ε	P'_1
0·00000	0·88408	2·292	
0·01620	0·88344	2·309	16·2
0·03045	0·88284	2·369	36·5
0·04693	0·88222	2·427	41·0
0·09074	0·88048	2·569	41·6
0·12388	0·87919	2·676	40·1
0·14287	0·87843	2·742	41·1
0·16136	0·87768	2·801	40·8
0·24591	0·87434	3·086	38·6
0·73257	0·85425	5·244	31·1
0·92474	0·84558	6·348	28·4
1·00000	0·84204	6·912	27·6

$${}^0P'_1 = 40\cdot5 \pm 1 \text{ (15° C); } \mu_{15} = 1\cdot38 \cdot 10^{-18} \pm 0\cdot02 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.}$$

Tabelle 8.

Stoff	$\mu \cdot 10^{-18}$ e.s.E.	
	15° C	30° C
Wasser	1·91	1·91
Glykol	2·18	2·20
Butandiol-(1, 4)	2·40	2·39
Dekandiol-(1, 10)	2·36	—
Glycerin	2·67	2·66
asym. Trimethyloläthan.	2·76	2·76
Äthylmercaptan	1·38	—

Von Interesse sind zunächst die Dipolmomente der Dipole. Diese waren bereits früher teilweise von SMYTH und WALLS¹⁾ bestimmt worden, wurden jedoch später²⁾ von den genannten Autoren selbst als etwas zu hoch bezeichnet. Unsere Messungen ergeben tatsächlich etwas kleinere Werte. Das Moment, das sich bei völliger Unabhängigkeit beider *OH*-Gruppen („freie Drehbarkeit“) berechnet, beträgt³⁾ $2·4 \cdot 10^{-18}$. Unsere Messung ergibt — in Übereinstimmung mit den chemischen Methoden⁴⁾ — daß beim Glykol die Transstellung beider *OH*-Gruppen durch intramolekulare Dipolrichtkräfte bevorzugt wird. Dagegen ist bereits beim Butandiol-(1, 4) der für den Zustand freier Drehbarkeit zu erwartende Wert erreicht, der dann bei weiterer Verlängerung der beide *OH*-Gruppen trennenden *CH*₂-Kette erhalten bleibt. Die Behinderung der *OH*-Gruppen beim Glykol äußert sich unter anderen auch darin, daß die Polarisation P_1' mit wachsender Konzentration nicht mehr so deutlich ein Maximum erreicht, wie beim Butandiol; die intramolekulare Assoziation wirkt also der zwischenmolekularen merklich entgegen. Dabei ist zu beachten, daß Dioxan ein Lösungsmittel ist, das sehr stark entassoziierend wirkt; da diese Wirkung sich auch auf die intramolekulare Assoziation („Aufhebung der freien Drehbarkeit“) bezieht, wäre, wenn Glykol sich in einem Lösungsmittel wie Cyclohexan lösen würde, ein noch kleineres und von dem Moment des Butandiols noch mehr ver-

¹⁾ C. P. SMYTH und W. S. WALLS, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2115.

²⁾ C. P. SMYTH und W. S. WALLS, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2261. ³⁾ O. FUCHS und K. L. WOLF, loc. cit., S. 403.

⁴⁾ S. H. HERMANN, Z. physik. Chem. **113** (1924) 338. J. BÖSEKEN, Bull. Soc. chim. Belgique **37** (1928) 385. J. ORTHNER und G. FREYSS, Liebigs Ann. Chem. **484** (1930) 131. G. FREYSS, Diss. Karlsruhe 1930.

schiedenes Moment zu erwarten. Gerade deshalb aber, weil das Dioxan in Wechselwirkung mit den *OH*-Gruppen tritt, ist es in der Lage, Stoffe wie Glykol und Wasser zu lösen.

Glycerin hat ein Dipolmoment, das kleiner ist als der Wert $2 \cdot 9_5 \cdot 10^{-18}$, der bei völliger Unabhängigkeit der *OH*-Gruppen gefunden werden mußte. Bei Trimethyloläthan ist das gefundene Dipolmoment ebenfalls noch deutlich kleiner als das bei freier Drehbarkeit zu erwartende; doch entspricht es der größeren mittleren Entfernung der *OH*-Gruppen, daß der Momentwert näher bei dem für freie Drehbarkeit errechneten Wert liegt.

Zu danken habe ich Herrn Prof. K. L. WOLF für die Anregung und das Interesse an meiner Arbeit, den Werken Ludwigshafen und Merseburg der I.G.-Farbenindustrie für Überlassung der Substanzen und Herrn Dr. H. RÖSSLER für Hilfe beim Reinigen derselben. — Die Apparatur zur Messung der Dielektrizitätskonstanten ist in wesentlichen Teilen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 113. Freie Drehbarkeit VI: *n*- und *i*-Propylderivate.

Von

G. Radinger und H. Wittek.

(205. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 1. 40.)

Es werden für die *n*- und *i*-Propylderivate $H_7C_3 \cdot X$ mit $X = NH_2, OH, CH_3, SH, Cl, Br, J$ durch Wiederholung der Beobachtungen und Zusammenfassung aller brauchbaren Messungen möglichst vollständige RAMAN-Spektren ermittelt und die Polarisationsverhältnisse in sechs *n*-Propyl- und fünf *i*-Propylderivaten bestimmt. Es wird eine vorläufige Zuordnung zu den Kettenschwingungen durchgeführt, das nähere Eingehen hierauf aber der Fertigstellung weiterer einschlägiger Beobachtungen bzw. theoretischer Vorarbeiten vorbehalten. Jedoch hat die Vervollständigung der Beobachtungen es bereits jetzt sichergestellt, daß die unstarre Kette des *n*-Propylderivates zum Unterschied von der starren Kette des *i*-Propylderivates mehr als nur eine Raumform im flüssigen Zustand realisieren kann.

Die niedersten monosubstituierten Grenzkohlenwasserstoffe, bei denen die freie Drehbarkeit unter Umständen zu verschiedenen Raumformen der Kette führen kann, sind die Propylderivate. Die beiden allein möglichen Isomeren, die normale und die iso-Form, unterscheiden sich aber in dieser Hinsicht: Die Kette der iso-Form $(H_3C)_2HC \cdot X$ ist bezüglich der freien Drehbarkeit als starr, die *n*-Form $H_3C \cdot H_2C \cdot H_2C \cdot X$ als beweglich anzusehen. Dieser Unterschied äußert sich bekanntlich (S.R.E. II, S. 169ff.) in den Schwingungsspektren dieser Substanzen derart, daß die Spektren der Isopropylderivate im Frequenzbereich der Kettenschwingungen, also etwa für $\Delta\nu$ kleiner als 1100 oder 1200, merklich linienärmer sind als die der *n*-Propylderivate. Als Vorarbeit für eine etwas tiefergehende Analyse dieser Spektren stellten wir uns die Aufgabe, durch Zusammenfassung und gegebenenfalls Wiederholung aller einschlägigen Beobachtungen, sowie durch Untersuchung der Polarisationsverhältnisse ein möglichst gesichertes Erfahrungsmaterial bereitzustellen. Die gewonnenen Zahlenangaben für die Frequenzwerte sind im Anhang, jene für den Depolarisationsfaktor ρ in den Tabellen 1 und 2 des Textes zusammengestellt. Einen zeichnerischen Überblick gewähren die Abb. 1 und 2.

A. Die starren Isopropylderivate.

In Tabelle 1 sind für jene Linien, für die eine ϱ -Bestimmung möglich war, die Frequenzwerte, die photometrisch bestimmten Intensitäten und die ϱ -Werte ($\varrho \equiv i_o/i_n$) angegeben: hierzu ist zu bemerken: In die fortlaufend von 1 bis 14 numerierten Kästchen der Tabelle sind jene Frequenzen eingeordnet, die vermutlich zu verwandten Schwingungsformen gehören (vgl. die eingetragene Zuordnung und Abb. 1). Die Intensitäten $I = i_n + i_n$ wurden für die einzelnen Substanzen dadurch wenigstens einigermaßen vergleichbar gemacht, daß die beobachteten I -Werte an einer passend gewählten Stelle — hier für die Frequenzen des durch * gekennzeichneten Kästchens Nr. 11 — gleich gemacht, alle anderen mit dem dabei ermittelten Reduktionsfaktor multipliziert wurden; man erhält so die unter I (red.) eingetragenen Angaben. Die ϱ -Werte sind eckig geklammert, wenn sie infolge

Tabelle 1. Isopropylderivate $(H_3C)_2HC \cdot X$.

X	$\Delta\nu$	I (red.)	ϱ	$\Delta\nu$	I (red.)	ϱ	$\Delta\nu$	I (red.)	ϱ	$\Delta\nu$	I (red.)	ϱ
		1		ω_4	2		ω_3	3		ω_2	4	
OH	370	11	0·85	428	11	0·77	490	12	0·87	817	57	0·17
SH	—	—	—	336	○	p	413	○	p	626	106	0·17
Cl	—	—	—	337	84	0·28	424	20	p	612	120	0·13
Br	—	—	—	295	148	0·45	407	29	p	536	260	0·25
J	—	—	—	265	234	0·50	398	72	0·44	489	506	0·30
	$\omega_1?$	5		$\omega_5?$	6			7		$\delta(CH_3)$	8	
OH	950	23	0·75	—	—	—	1110 1128	22	0·52	1160	14	0·47
SH	892	26	0·43	1056	14	0·40	1119	○	$p?$	1162	○	p
Cl	884	35	0·68	1059	22	0·44	1126	[14]	[0·81]	1161	○	○
Br	879	(42)	(0·80)	1038	24	0·39	1119	(18)	(1·03)	1154	31	0·51
J	874	(50)	(1·04)	1019	○	$p?$	—	—	—	1146	117	0·34
	$\delta(CH)$	9		$\delta(CH)$	10		$\delta(CH_3)$	11*		$\nu(CH)$	12	
OH	—	—	—	1340	12	0·75	1452	34	0·80	2879	[56]	0·12
SH	1255	○	p	1314	○	○	1449	34	0·80	2866	○	[p]
Cl	1256	13	0·69	1337	○	○	1445	34	0·92	2865	[39]	[p]
Br	1219	41	0·39	1325	○	○	1442	34	0·86	2861	○	○
J	1199	91	0·66	1313	○	○	1448	34	0·84	2872	○	[p]
	$\nu(CH)$	13		$\nu(CH)$	14							
OH	~ 2920	(64)	(0·16)	2975	58	0·66						
SH	~ 2920	○	p	2968	○	p						
Cl	~ 2920	95	0·23	2982	(12)	(0·29)						
Br	~ 2920	107	0·42	2984	100	1·00						
J	2915	○	p	2982	○	○						

teilweiser Überdeckung (durch eine Hg -Linie oder durch eine von Hgf , $Hg\ g$ erregte RAMAN-Linie oder infolge zu enger Nachbarschaft mit einer starken anderen Linie) unsicher erscheinen; sonstige Störungen (Fehler in der photographischen Schicht u. a.) sind durch runde Klammern angedeutet. Die Zeichen \square bzw. \circ bedeuten, daß die Linie fehlt bzw. I oder q nicht bestimmt werden konnte; die Angaben p und dp beruhen auf Schätzung. Beim Alkohol und Bromid wurden je zwei Polarisationsaufnahmen durchgeführt, bei den anderen Substanzen nur je eine, wobei übrigens die Mercaptanaufnahme als unzureichend bezeichnet werden muß; die polarisierte SH -Valenzfrequenz $\Delta\nu \sim 2570$ wurde in die Tabelle nicht eingetragen, ebenso wenig wie die Linie $\Delta\nu = 855$ (p), deren Auftreten eine der in den Mercaptanspektren häufigen und noch ungeklärten Anomalien darstellt. Die in Nr. 13 angegebenen q -Werte beziehen sich auf ein Gemisch von zwei bis drei nahe benachbarten $\nu(CH)$ -Frequenzen.

Die relative Intensität nimmt in fast allen Kästchen der Tabelle 1. von oben nach unten zu; besonders deutlich und regelmäßig ist aber diese Intensitätszunahme für die Frequenzen Nr. 2, 4, 9 und vielleicht auch 8 ausgeprägt. Daraus allein kann man schon schließen, daß es sich hierbei um Schwingungsformen handelt, bei denen die C -Halogenbindungen bzw. deren leicht bewegliche Bindungselektronen maßgeblich beteiligt sind; dem entspricht auch der zugehörige, von der Zunahme der Masse und Abnahme der Federkräfte bewirkte deutliche Frequenzabfall.

Die zeichnerische Zusammenstellung der Isopropylspektren in Abb. 1 läßt nun besser, als dies bisher möglich war, die ausgeprägte Verwandtschaft der Spektren erkennen; nur das Mercaptan zeigt — daß dies häufig der Fall ist, wurde bereits erwähnt — Anomalien in Form zusätzlicher Linien, und im Spektrum Nr. 7 fehlt eine bei etwa 1110 zu erwartende schwache Frequenz. Ferner ist beim Vergleich der Spektren daran zu erinnern, daß im Isobutan wegen höherer Symmetrie Entartung eintritt und daß im Alkohol und Amin zusätzliche $\delta(OH)$ - und $\delta(NH_2)$ -Frequenzen vorhanden sein sollten, von denen die erstere vermutlich — dies folgt aus Versuchen an $H_3C \cdot OD$ und $H_5C_2 \cdot OD$ — bei 1110, letztere wahrscheinlich nahe an derselben Stelle liegt.

Läßt man die Masse des Substituenten X immer mehr anwachsen, die CX -Bindekraft zugleich gegen Null abnehmen, dann sollten die Spektren stetig mit nur abnehmenden Frequenzen übergehen in das

Spektrum des Propylradikals $(H_3C)_2CH$, für welches in Zeile 8 das Spektrum des Propan selbst eingetragen wurde. Solange die Polarisationsverhältnisse unbekannt waren, schien der in Abb. 1 angedeutete Übergang der natürliche und gegebene zu sein; dabei muß allerdings die Härte mit in Kauf genommen werden, daß beim Übergang von Nr. 3 nach Nr. 4 die entartete Valenzfrequenz der Kette des Isobutans so aufspaltet, daß die mit ω_5 bezeichnete Frequenz, die in die

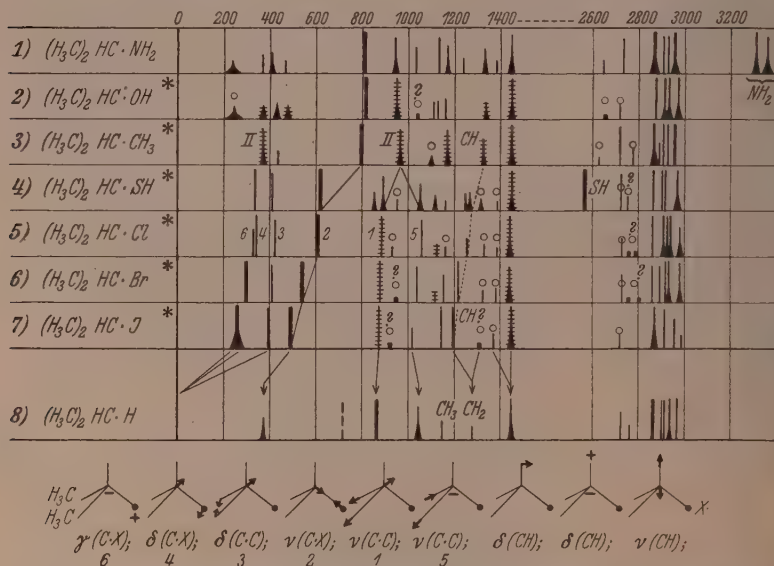


Abb. 1. Die RAMAN-Spektren der Isopropyl-derivate $(H_3C)_2HC \cdot X$; für Isobutan liegen qualitative Polarisationsangaben von ANANTHAKRISHNAN¹⁾ vor.

antisymmetrische Kettenfrequenz $\Delta\nu = 1045$ des Propan übergehen soll, bei höheren Werten liegt, als im Isobutan. Abgesehen von dieser Schwierigkeit, die nur durch eine andere Zuordnung der Linien im Isobutanspektrum zu vermeiden wäre — dann aber zu mindestens ebensoviel Härten bei anderen Übergängen führen würde — schien, wie gesagt, die Zuordnung der Kettenfrequenzen des Isopropyl-derivates zu den am Fuße der Abbildung schematisch angedeuteten Schwingungsformen gesichert zu sein.

¹⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. **3** (1936) 527.

Die Kenntnis der Polarisationsverhältnisse ändert dies; wohl wäre es denkbar, daß die totalsymmetrische Schwingung ω_1 so wenig polarisiert ist, daß die Ungenauigkeit der Messung statt etwa $\rho = 0.78$, bereits Depolarisation vortäuscht (vgl. Nr. 5 in Tabelle 1). Keinesfalls aber darf die in die antisymmetrische Propanschwingung übergehende Isopropylschwingung ω_5 ρ -Werte um 0.40 (vgl. Nr. 6 in Tabelle 1) aufweisen, sie muß vielmehr depolarisiert sein. In bezug auf ω_5 und wahrscheinlich auch ω_1 muß also die Zuordnung und damit der Übergang in das Propanspektrum geändert werden. Dies soll einer nachfolgenden Veröffentlichung vorbehalten bleiben, in der an Hand ähnlicher Beispiele und gestützt auf die Ergebnisse von Modellrechnungen die einschlägigen Verhältnisse eingehender besprochen werden können.

Hier sei nur noch auf folgendes verwiesen: Im Amin und Alkohol wurden um $\Delta\nu = 240 \text{ cm}^{-1}$ verwaschene schwache Banden beobachtet; mit den eigentlichen Molekülschwingungen dürften sie nichts zu tun haben und eher auf das Vorhandensein zwischenmolekularer Bindungen (Assoziation) zurückzuführen sein. Im Chlorid können die zwei mit ω_4 und ω_6 bezeichneten tiefen Frequenzen einwandfrei (allerdings nicht bei der ρ -Messung) getrennt werden; im Bromid ist die tiefste Frequenz auch bei schwacher Exposition und der größten uns verfügbaren Dispersion (Zeiß, Spektrograph für Physiker, große Kamera) einfach; im Jodid ist der Doppelcharakter der Linie durch merkbliche Verbreiterung angedeutet. Die entartete CH-Frequenz der Methingruppe des Isobutans ($\Delta\nu = 1327$) spaltet beim Übergang zu den Halogeniden anscheinend auf in eine symmetrische X-empfindliche Schwingung (Nr. 9 in Tabelle 1) und eine antisymmetrische, gegen X unempfindliche Schwingung (Nr. 10 in Tabelle 1); der Frequenzgang der ersteren ist in Abb. 1 durch punktierte Linien angedeutet.

B. Die nichtstarren *n*-Propylderivate.

Die Anlage von Tabelle 2 gleicht der von Tabelle 1; für die zu vermutlich analogen Schwingungen gehörigen, in den fortlaufend von 1 bis 20 numerierten Kästchen zusammengefaßten Frequenzen ist die reduzierte Intensität $I_{\text{red.}}$ (Angleichung bei Nr. 10*) und der Depolarisationsfaktor ρ angegeben; letzterer ist in allen Fällen bis auf das Amin das Mittel aus je zwei Polarisationsaufnahmen. In die Tabelle nicht eingetragen wurde: 1. Für das Amin die Frequenzen $\Delta\nu = 3323$ und 3373 mit $\rho = 0.41$ und 1.06 ; für den Alkohol die

Tabelle 2. *n*-Propylderivate $H_3C \cdot H_2C \cdot H_2C \cdot X$.

<i>X</i>	$\Delta\nu$	<i>I</i> (red.)	ϱ	$\Delta\nu$	<i>I</i> (red.)	ϱ	$\Delta\nu$	<i>I</i> (red.)	ϱ	$\Delta\nu$	<i>I</i> (red.)	ϱ
		1			2		ω'_3	3		ω_5	4	
NH_2	—	—	—	325	○	○	454	34	0·34	594	○	○
OH	—	—	—	324	○	○	458	24	0·49	—	—	—
SH	233	○	○	290	○	○	363	44	0·28	417	○	○
Cl	243	○	○	289	17	0·49	365	52	0·36	420	(20)	(0·88)
Br	224	15	0·61	271	18	0·35	314	50	0·30	403	24	0·54
J	201	44	0·45	259	○	○	285	85	0·36	388	49	0·46
	ω'_2	5		ω_2	6		ω'_4	7		ω_4	8	
NH_2	835	28	0·28	867	30	0·40	—	—	—	978	(12)	(0·69)
OH	858	43	0·16	888	26	0·31	—	—	—	968	18	0·78
SH	651	71	0·21	700 +730	40	0·32	805	19	0·45	877	18	0·52
Cl	648	132	0·17	725	64	0·32	788	30	0·23	854	23	0·48
Br	563	181	0·17	647	78	0·31	776	19	0·30	842	10	0·90
J	502	271	0·21	593	120	0·31	762	19	0·33	814	16	0·81
	ω_1	9		ω'_1	10*		$\delta(CH)?$	11		$\delta(CH_2)$	12	
NH_2	1029	(12)	(0·72)	1072	30	0·67	1118	(20)	(0·25)	1265	○	○
OH	—	—	—	1055	30	0·54	1103	19	0·40	1271	○	○
SH	908	11	0·52	1032	30	0·44	1106	15	0·33	1256	(8)	(0·63)
Cl	895	17	0·62	1028	30	0·45	1103	20	0·33	1252	○	○
Br	886	12	0·65	1024	30	0·38	1086	8	0·61	1226	19	0·50
J	876	(16)	(0·81)	1019	30	0·44	1072	13	0·51	1187	(60)	(0·30)
	$\delta(CH)$	13		$\delta(CH)$	14		$\delta(CH)$	15		$\nu(CH)$	16	
NH_2	1306	18	0·88	1363	○	○	1450	58	0·89	2868	○	[<i>p</i>]
OH	1296	16	0·74	1364	○	○	1457	45	0·78	2873	○	[<i>p</i>]
SH	1294	10	0·79	1333	○	○	1439	38	0·70	2870	○	[<i>p</i>]
Cl	1293	○	○	1337	○	○	1441	53	0·73	2872	○	○
Br	1282	11	0·40	1328	(6)	(0·75)	1435	32	0·83	2875	○	[<i>p</i>]
J	1270	13	0·33	1322	10	0·37	1431	26	0·78	2873	○	○
	$\nu(CH)$	17		$\nu(CH)$	18		$\nu(CH)$	19		$\nu(CH)$	20	
NH_2	2900	○	○	2931	142	0·38	2964	○	○	—	—	—
OH	2909	○	○	2938	○	○	2971	○	○	—	—	—
SH	—	—	—	2923	○	<i>p</i>	2964	○	○	3006	○	○
Cl	2910	○	○	2938	122	0·38	2958	○	<i>p</i>	2998	○	○
Br	2902	○	<i>p</i>	2936	85	0·33	2963	○	<i>p</i>	3012	○	<i>p</i>
J	2889	○	<i>p</i>	2929	○	<i>p</i>	2956	○	<i>p</i>	3008	○	<i>p</i>

Frequenz $\Delta\nu=754$ mit $\varrho=0\cdot61$: für das Mercaptan die Frequenzen $\Delta\nu=770$, $\varrho=0\cdot35$ und $\Delta\nu=2570$ (*p*); für das Jodid $\Delta\nu=1454$ (*dp*).

An diesen Beispielen ist es viel besser als an dem gedungen gebauten Isopropylderivat zu erkennen, daß es Schwingungen gibt, bei denen die Elektronen der *CX*-Bindung nicht beansprucht werden, deren Frequenzen also sowohl bezüglich Lage, als bezüglich Intensität

mehr oder weniger konstant sind. Man vergleiche die Angaben für I_r und $I_{red.}$ in den Kästchen 2, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15 usw.; dagegen ist deutliche Intensitätssteigerung zu vermerken bei Nr. 1, 3, 4, 5, 6 und 12.

In Abb. 2 wird wieder versucht, den spektralen Übergang zum Radikal $H_3C \cdot H_2C \cdot HC \cdot$ an dessen Stelle das Spektrum des Propans in Zeile 16 eingezeichnet ist, herzustellen. Die ω_1 bis ω_5 bzw. ω'_1 bis ω'_4 entsprechen der von KOHLRAUSCH und YPSILANTI¹⁾ für die ebenen Schwingungen der cis- und trans-Kette gewählten Bezeichnungsweise.

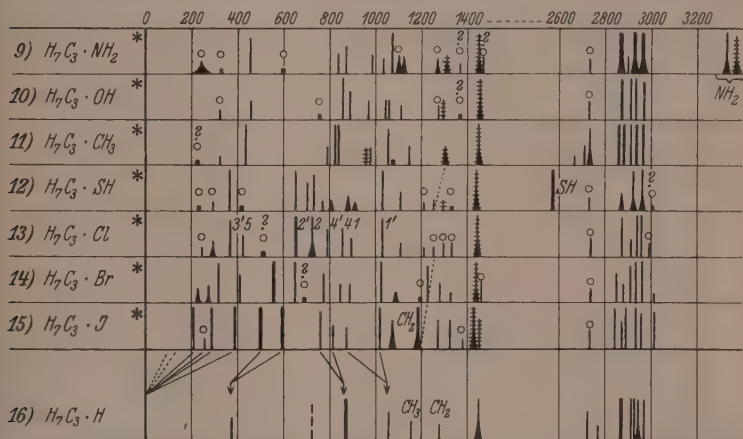


Abb. 2. Die RAMAN-Spektren der *n*-Propylderivate $H_3C \cdot H_2C \cdot H_2C \cdot X$; für *n*-Butan liegen qualitative Polarisationsangaben von ANANTHAKRISHNAN²⁾ vor.

Die in Zeile 13 getroffene Zuordnung ist dieselbe, wie in Abb. 6 der zitierten Arbeit, nur daß ω_1 und ω'_1 miteinander vertauscht wurden.

Die Frequenzen 4 und 1 wurden in Abb. 2 ohne das Symbol (Querstrichelung) für Depolarisierung eingezeichnet, was im Widerspruch mit den Angaben von Nr. 8 und Nr. 9 in Tabelle 2 zu stehen scheint. Wir begründen dies, indem wir auf die beobachteten Einzelwerte (I und II) für ρ zurückgehen. Für die verhältnismäßig wenig intensiven und wegen des unvermeidlichen kontinuierlichen Untergrundes daher schwierig auszumessenden Linien wurden im einzelnen gefunden:

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und Gr. Prinz YPSILANTI, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 274; vgl. dort Abb. 3 und 6. ²⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. **5** (1937) 285.

	Linie ω_4		Linie ω_1	
	I	II	I	II
für $X = NH_2$	0·69	—	0·72	—
OH	0·67	(0·90)	—	—
SH	0·54	0·51	0·48	0·57
Cl	0·45	0·50	0·49	0·75
Br	(0·93)	(0·88)	0·57	0·69
J	0·66	(0·95)	0·66	(0·97)

Überblickt man für jede Linie die Gesamtheit der Zahlenwerte, so gewinnt man den Eindruck, daß die geklammerten Angaben als gestört anzusehen sind. Aber selbst wenn man sie mitberücksichtigt, erhält man als Mittelwerte für $\omega_4 \dots \bar{\rho} = 0·70$, für $\omega_1 \dots \bar{\rho} = 0·68$. Auch TRUMPY¹⁾ findet die Linie $\Delta\nu = 966$ im Propylalkohol nicht depolarisiert. Da es sich um die einzige Messung handelt, die zum Vergleich herangezogen werden kann, seien seine Ergebnisse angeführt:

	$\Delta\nu = 458$ (2),	858 (7),	888 (3),	968 (2),	1055 (2),	1296 (2),	1457 (6 b),	2873 (8)
ρ (Tr.) = p	0·24	p	0·3	p	0·84	0·85	0·07	
ρ (Graz) = 0·49	0·16	0·31	0·78	0·54	0·74	0·78	[p].	

Was nun den spektralen Übergang der Kettenfrequenzen der n -Propylderivate in die drei Kettenfrequenzen $\Delta\nu = 375$ (2 b), 867 (9), 1054 (3 b) des Propylradikals anbelangt (wobei, wenn die Propylderivate nur in einer einzigen Raumform auftreten, drei Frequenzen gegen Null gehen müssen), so sieht man, daß er sich in Abb. 2 ganz anders vollzieht, als in Abb. 1. Die Verhältnisse machen es hier teils notwendig, teils wahrscheinlich, daß man mehr als nur drei Frequenzen gegen Null und jeweils zwei in je eine Kettenfrequenz des Radikals überzuleiten hat. Mag nun auch die Zuordnung insbesondere der Schwingungen $\omega_4, \omega'_4, \omega_1, \omega'_1$ noch unsicher sein — auch diese Verhältnisse sollen später eingehend besprochen werden, wenn das weitere an offenen Viererketten zu gewinnende Erfahrungsmaterial bereitgestellt ist — so ist es doch gesichert, daß der Übergang zum Radikal 16 in Abb. 2 eingleisig nicht hergestellt werden kann. Das bedeutet, daß im flüssigen n -Propylderivat mehr als nur eine Raumform realisiert ist.

Die in Abb. 2 durch punktierte Linien verbundenen Frequenzen (vgl. Nr. 12 in Tabelle 2) ordnen wir jener $\delta(CH_2)$ -Knickschwingung

¹⁾ B. TRUMPY, Kgl. Norske Vidensk. Selsk. Skr. 1934, Nr. 9.

der Gruppe $C \cdot CH_2 \cdot X$ zu, die symmetrisch zur Molekülebene ist. Sie wurde in WAGNERS¹⁾ Analyse der Methylenderivate (vgl. dort Abb. 4) mit ω_8 bezeichnet; Frequenzhöhe, Frequenzgang, Intensitätsgang, ϱ -Werte sprechen für die Richtigkeit dieser Zuordnung.

Anhang.

n-Propylamin. Das Streuspektrum wurde gemittelt aus den eigenen alten Aufnahmen Nr. 287 (m. F.)²⁾, Nr. 1775, 1811 (m. F.), 1812 (o. F.)³⁾, sowie aus den Neuaufnahmen Nr. 3012, 3015 (m. F) und 3011 (o. F.), die mit engerem Spalt an in N_2 -Atmosphäre eingeschlossenem Propylamin gewonnen wurden; in dem aus diesen sieben Aufnahmen abgeleiteten mittleren Streuspektrum mit $n=58$ verschobenen Linien traten die folgenden meist verwaschenen RAMAN-Frequenzen auf. Der Zahlenindex neben der Erregerlinie gibt an, auf wievielen der verwendeten sieben Platten die Streulinie beobachtet werden konnte.

$\Delta\nu = 239$ (1, Bande) (e_3); 325 (0) (e_2); 454 (4) ($k_3, e_7, c_7, +b_3, +a_4$); 594 (0, doppelt?) (e_6); 835 (2) (k_1, e_6, c_3); 867 (3) (k_3, e_7); 978 (2) (k_3, e_7); 1029 (1) (k_1, e_3); 1072 (5) (k_3, f_6, e_6); 1099 (2b) (k_1, e_4); 1118 (2b) (k_2, e_4); 1265 (1b) (k_1, e_4); 1306 (2b) (k_2, e_4); 1363 ($1/2$?) (e_1); 1450 (7 sb) (k_3, e_7); 1466 (1?) (e_3); 2735 (1) (p_1, k_3); 2868 (10b) (p_3, k_3, i_3, e_7); 2900 (2) (k_1, i_1, e_1); 2931 (10 b) (q_3, o_1, k_3, i_3, e_7); 2964 (10 b) (q_3, p_1, k_3, i_1, e_6); 3323 (6 sb) ($q_3, p_2, o_3, k_3, i_1, e_7$); 3373 (4 sb) (p_3, o_1, k_3, i_1, e_1).

i-Propylamin. Die für das gemittelte Streuspektrum verwendeten Platten waren: Nr. 602 (m. F.), 603 (o. F.)⁴⁾ und die Neuaufnahmen mit engem Spalt (N_2 -Atmosphäre) Nr. 3021, 3022 beide o. F. — $n=59$ verschobene Linien.

$\Delta\nu = 238$ (1—2, Bande) (e_2); 371 (2) (e_3); 412 (2 b) (e_2, c_1); 473 (1) (k_1, e_3); 809 (10) ($k_3, i_2, g_2, f_2, e_4, c_4$); 946 (4 b) (k_2, e_3); 1034 (3) (k_2, e_3); 1134 (4) (k_2, e_4); 1170 (3 b) (k_2, e_4); 1241 (1) (k_2, e_2); 1333 (3 b) (k_2, e_4); 1386 (1) (k_2, i_1, e_1); 1450 (7 b) (k_3, e_4); 2645 (1?) (k_1); 2737 (4) (o_1, k_2); 2868 (12 b) (k_3, i_2, e_4); 2904 (4) (q_3, k_3, i_3, e_4); 2929 (4) (q_3, o_1, k_3, i_1, e_4); 2961 (12 b) (q_3, p_3, k_3, i_3, e_4); 3308 (6 sb) (q_3, k_3, i_2, e_3); 3363 (4 sb) ($q_3, p_2, o_2, k_3, i_1, e_2$).

n-Propylalkohol. Mittel aus den vorliegenden Beobachtungen⁵⁾:

$\Delta\nu = 324$ (1), 458 (2), 754 (0), 858 (7), 888 (3), 968 (2), 1055 (2, doppelt?), 1003 (1), 1271 (1), 1296 (2), 1364 (0?), 1457 (6 b), 2731 (2), 2873 (8), 2909 (6), 2938 (6), 2971 (4).

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 69. ²⁾ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **57** (1931) 225. ³⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **68** (1936) 349. ⁴⁾ A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH und A. PONGRATZ, Mh. Chem. **61** (1932) 369. ⁵⁾ P. DAURE, Ann. de Physique **12** (1929) 375. A. S. GANESAN und S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics **4** (1929) 195. B. TRUMPY, Z. Physik **62** (1930) 806. Kongl. Norske Vidensk. Selk. Skr. **1934**, Nr. 9. S. VENKATESWARAN und S. BHAGAVANTAM, Ind. J. Physics **5** (1930) 129. R. W. WOOD und G. COLLINS, Physic. Rev. **42** (1932) 386. J. GOUBEAU, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 45. E. CANALS und J. GASTAUD, Bull. Soc. chim. France **4** (1937) 2042.

i-Propylalkohol. Zu einem gemittelten Streuspektrum mit $n=47$ verschobenen Linien wurden zusammengezogen: Die Angaben von GANESAN und VENKATESWARAN¹⁾ (nur o. F.), DADIEU, KOHLRAUSCH und PONGRATZ (loc. cit.). Nr. 574 (m. F.), 575 (o. F.), sowie die Neuaufnahmen 3013 (o. F.), 3014 (m. F.).

$\Delta\nu=243$ (1—2, Bande) (e_2); 370 (1 sb) (f_1, e_5, c_3); 428 (2 b) (e_5, c_3); 490 (1 b) (k_3, e_5, c_1); 817 (8) ($k_3, i_3, g_2, f_5, e_5, c_3$); 950 (5 b) (k_3, e_5); 1043 (0?) (e_1); 1110 (2) (k_3, e_3); 1128 (2) (k_3, i_1, e_3); 1160 (2) (k_1, e_3); 1340 (2 b) (k_3, e_5); 1452 (5 sb) (k_3, e_5); 2657 (0) (e_2); 2718 (1) ($k_3?, e_2$); 2879 (8 b) (k_3, i_3, e_3); 2916 (8 b) (g_3, k_3, e_5); 2934 (8 b) (q_1, k_3, i_3, e_5); 2975 (8 b) ($g_3, p_3, o_2, k_3, i_3, e_5$).

n-Butan (verflüssigt). Mittel aus den vorliegenden Beobachtungen¹⁾; p, dp bedeutet polarisiert, depolarisiert (ANANTHAKRISHNANs schätzungsweise q -Bestimmung).

$\Delta\nu=220$ (0?); 320 ($1/2, p$); 428 (5, p); 788 (2, p); 833 (8, doppelt?, p); 954 (1, dp); 980 (2, p); 1058 (4, p); 1069 (0, p); 1146 (2, p); 1300 (2 b, dp); 1450 (8 b, dp); 2665 ($1/2, p$); 2703 (2, p); 2735 (5 b, p); 2861 (10, p); 2978 (15, p); 2910 (8, p); 2939 (12, p); 2965 (9, dp?).

i-Butan (verflüssigt). Mittel aus den vorliegenden Beobachtungen²⁾; Schätzwerte für q nach ANANTHAKRISHNAN.

$\Delta\nu=371$ (4 b, dp); 437 (2, p); 795 (10, p); 965 (4 b, dp); 1027 (0?); 1098 ($1/2$ b); 1172 (4 b, dp); 1327 (3 b, dp); 1452 (7 b, dp); 2626 ($1/2, p$); 2719 (5, p); 2778 (2, p); 2869 (12 b, p); 2891 (2); 2908 (6, p); 2936 (5, p); 2960 (12, dp?).

n-Propylmercaptan. Streuspektrum gemittelt nach VENKATESWARAN³⁾ (o. F.) und den Neubeobachtungen Pl. Nr. 2844 (m. F.) und 2845 (o. F.). $n=58$.

$\Delta\nu=233$ (0?) (e_1); 290 ($1/2$) (e_1); 363 (5) ($+e_1, e_3, c_2$); 417 (0) (e_2); 651 (6) (k_2, i_2, f_1, e_3, c_2); 701 (3) (k_2, e_3); 731 (4) (k_2, i_1, e_3); 767 ($1/2$ b) (k_1, e_1); 805 ($1/2$ b) (k_1, e_1); 877 (1 b) (k_2, e_3); 908 ($1/2$ b) (e_2); 1031 (5) (k_2, i_2, e_3); 1103 (2) (k_1, e_2); 1205 ($1/2$) (e_1); 1256 ($1/2$) (k_1, e_1); 1294 ($1/2$) (k_2, e_3); 1333 (0) (k_1, e_1); 1439 (5 b) (k_2, e_3); 2570 (8 b) (q_2, p_2, k_2, i_1, e_2); 2728 (1) (k_1); 2870 (2 b) (p_1, k_2, i_2, e_3); 2923 (8 b) (q_2, k_2, i_2, e_3); 2964 (5 b) (q_2, k_2, i_2, e_3); 3006 (0) (q_2, p_2, k_1).

i-Propylmercaptan. Das gemittelte Streuspektrum stammt von den alten Aufnahmen 632 (o. F.) bzw. 605, 631 (m. F.) (DADIEU, KOHLRAUSCH und PONGRATZ, loc. cit.) und den neuen Pl. Nr. 3020 (o. F.) bzw. 3019 (m. F.). $n=51$.

$\Delta\nu=336$ (5) ($k_2, +e_3, e_5, c_4$); 413 (4) ($k_1, +e_2, e_4, c_4$); 626 (10) ($k_2, i_1, +f_1, +e_3, g_2, f_3, e_5, c_5$); 856 (2 b) (k_2, e_4); 892 (4 b) (k_1, i_1, e_4); 955 ($1/2$) (k_1, e_1); 1056 (3 b) (k_1, e_3); 1119 (1 b) (k_1, e_1); 1162 ($1/2$) (k_1, e_1); 1250 (2 b) (k_1, e_3); 1269 (2 b) (k_1, e_3); 1314 (1 b) (k_1, e_2); 1389 ($1/2$) (k_1, e_2); 1449 (7 sb) (k_2, e_5); 2567 (10 b) (q_1, p_1, k_2, i_1).

¹⁾ S. BHAGAVANTAM, Ind. J. Physics 6 (1932) 595. J. W. MURRAY und D. H. ANDREWS, J. chem. Physics 1 (1933) 406. K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. physik. Chem. (B) 26 (1934) 209. R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Ind. Acad. 5 (1937) 285 (ungefähre q -Bestimmung). ²⁾ S. BHAGAVANTAM sowie KOHLRAUSCH und KÖPPL, wie oben. R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Ind. Acad. Sci. 3 (1936) 527. ³⁾ S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics 5 (1930) 219.

g_1, e_4): 2723 (4) (k_1, e_2); 2756 (2 ?) (k_1); 2866 (8) (k_2, i_1, e_5); 2918 (10, doppelt ?) (q_2, k_2, e_5); 2968 (10 b) (q_2, k_2, i_1, e_5).

n-Propylchlorid. Zur Mittelung wurden herangezogen die Streuspektren von SÖDERQVIST¹⁾ (o. F.), BHAGAVANTAM und VENKATESWARAN²⁾ (o. F.), DADIEU und KOHLRAUSCH³⁾ (o. F.), PESTEMER⁴⁾ (o. F.), KOHLRAUSCH und YPSILANTI⁵⁾ (o. F., m. F.), sowie die Neuaufnahmen Pl. Nr. 2817, 2828, 2830 (o. F.) und 2816, 2829, 2831 (m. F.). $n=72$.

$\Delta\nu=243$ ($1/2$) (e_6); 289 (2 b) ($i_1, +e_5, e_{10}$); 365 (4) ($k_1, +e_4, e_{11}, c_{10}$); 420 (2) (k_4, e_8, c_9); 510 (0 ?) (k_1, e_4, c_3); 648 (8) ($k_7, i_5, g_2, f_{10}, e_{11}, c_{10}$); 726 (5 b) (k_7, i_2, e_{11}, c_3); 788 (3) (k_7, i_3, e_{11}, c_8); 854 (3) (k_5, e_{10}, c_7); 895 (2) (k_5, e_{10}, c_1); 1028 (4) (k_7, e_{11}); 1103 (1) (k_4, e_4); 1210 ($1/2$) (k_4, e_5); 1252 ($1/2$) (k_4, e_6); 1293 (1) (k_4, e_6); 1337 (1) (k_4, e_8); 1441 (6 b) (k_6, f_1, e_{11}); 2737 (2) (k_6); 2872 (6) (p_5, k_7, e_{11}); 2910 (2) (q_1, o_5, k_6, e_3); 2938 (6) ($q_6, p_4, o_4, k_6, i_5, e_{10}$); 2958 (5) ($q_5, p_5, o_1, k_5, i_4, e_{10}$); 2998 ($1/2$) (k_2, e_2).

i-Propylchlorid. Das Streuspektrum wurde abgeleitet aus den Angaben von BHAGAVANTAM und VENKATESWARAN (o. F.) und PESTEMER (o. F.) (Literatur wie beim *n*-Derivat), ferner von DADIEU, KOHLRAUSCH und PONGRATZ (loc. cit.) und aus den Neuaufnahmen Pl. Nr. 2788 (o. F.), 2787 (m. F.). $n=58$.

$\Delta\nu=326$ (3) (k_3, f_1, e_6); 337 (5) ($k_3, i_3, +e_1, f_1, e_6, c_5$); 424 (4) (k_3, e_6, c_5); 612 (10) ($k_8, i_3, +e_1, g_4, f_4, e_6, c_5$); 884 (6) (k_4, f_1, e_6, c_2); 937 ($1/2$) (k_1, e_2); 1059 (4) (k_4, f_1, e_6); 1126 (1) (k_3, e_2); 1161 ($1/2$?) (k_3, e_1); 1256 (2) (k_4, e_5); 1337 (1) (k_4, e_5); 1388 ($1/2$) (k_1, e_1); 1445 (6 b) (k_4, e_6); 2727 (2) (k_2); 2763 (0 ?) (k_3 ?); 2792 (0) (k_2); 2865 (6) (k_4, i_3, e_6); 2918 (8 b, doppelt) (q_4, p_4, k_4, i_4, e_6); 2944 (6 b) (p_3, k_4, i_2, e_6); 2982 (3 b) (q_3, o_3, k_4, i_2, e_6).

n-Propylbromid. Zur Ableitung des gemittelten Streuspektrums wurden die Angaben verwendet von SÖDERQVIST (loc. cit.) (o. F.), BHAGAVANTAM und VENKATESWARAN (loc. cit.), DADIEU und KOHLRAUSCH⁶⁾ (o. F.), HARKINS und BOWERS⁷⁾ (o. F.), GÖCKEL⁸⁾ (o. F., m. F.), sowie der Neuaufnahmen Pl. Nr. 2813, 2815, 2820, 2827 (m. F.) und 2814, 2826 (o. F.). $n=79$.

$\Delta\nu=224$ (1 b) (f_1, e_{10}, c_6); 271 (2 b) ($+e_3, c_{10}$); 314 (5) ($i_3, +e_4, +f_1, f_1, e_{12}, c_4$); 403 (3) ($k_2, +e_5, f_2, e_{12}, c_5$); 563 (10) ($k_6, i_4, +e_6, +f_2, g_7, f_8, e_{12}, c_8, +a_5$); 647 (7) ($k_7, +e_2, e_{12}, c_9$); 688 (00 ?) (e_3); 776 (3) ($k_5, i_3, f_4, e_{12}, c_8$); 842 (2) (k_5, e_{11}, c_8); 886 (2) (k_4, e_{10}); 1024 (5) (k_6, f_4, e_{12}); 1086 ($1/2$ b) (k_3, e_5); 1198 (0) (k_4, e_2); 1226 (4) (k_6, e_{10}); 1282 (2) (k_5, e_9); 1328 ($1/2$) (k_3, e_4); 1435 (5 b) (k_5, f_4, e_{12}); 1453 (2) (k_5, e_4); 2735 (1) (k_7); 2846 (3) (k_4, e_2); 2875 (2) (k_6); 2902 (4) (q_3, k_6, i_3, e_6); 2936 (5) ($q_5, o_2, k_6, i_3, e_{12}$); 2963 (6) ($q_6, p_6, k_6, i_4, e_{12}$); 3012 ($1/2$) (o_1, k_1, e_2).

¹⁾ J. SÖDERQVIST, Z. Physik **59** (1930) 446. ²⁾ S. BHAGAVANTAM und S. VENKATESWARAN, Proc. Roy. Soc. London **127** (1930) 360. ³⁾ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **55** (1930) 58. ⁴⁾ M. PESTEMER, Mh. Chem. **57** (1931) 469. ⁵⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und Gr. Prinz YPSILANTI, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 274. ⁶⁾ A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **55** (1930) 58. ⁷⁾ W. D. HARKINS und H. E. BOWERS, Physic. Rev. **38** (1931) 1845. ⁸⁾ H. GÖCKEL, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 79.

i-Propylbromid. Mittelung über die Streuspektren von HARKINS und BOWERS (o. F., loc. cit.), DADIEU, KOHLRAUSCH und PONGRATZ (m. F., o. F., loc. cit.) und der Neuaufnahmen auf Pl. Nr. 2821 (m. F.), 2822 (o. F.). $n=66$.

$\Delta\nu = 295$ (12) ($k_2, i_1, \div f_1, \div e_3, g_1, f_2, e_5, c_5, \div a_4$); 407 (4) ($k_3, i_1, \div e_1, f_1, e_5, c_4$); 536 (15) ($k_3, i_3, + e_2, g_4, f_4, e_5, c_5$); 592 (0, Oberton $2 \cdot 295$) (k_1, e_2); 879 (6) ($k_3, i_1, g_1, f_3, e_5, c_3$); 946 (0) (k_1, e_1); 1038 (4) (k_3, e_5); 1119 ($1/2$) (k_1, e_2); 1154 (3) (k_2, e_3); 1219 (5) (k_3, e_5); 1325 ($1/2$) (k_1, e_2); 1380 (1) (k_1, e_5); 1442 (4 b) (k_2, e_5); 2727 (3) (k_3); 2759 (0) (k_2); 2803 (0?) ($k_3?$); 2861 (4) (k_3, i_1, e_5); 2894 (4) (q_1, k_3, i_1); 2921 (7) (q_2, k_3, i_2, e_5); 2956 (6 b) (q_2, k_3, i_3, e_5); 2984 (5 b) (q_3, p_2, k_3, e_4).

Bezüglich der vollständigsten Spektren von *n*- und *i*-Propyljodid sei auf die Arbeit von KAHOVEC und WAGNER¹⁾ verwiesen.

¹⁾ L. KAHOVEC und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 123.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 114: Freie Drehbarkeit VII. Methylierte Methanderivate mit starrer Kette.

Von

J. Wagner.

(206. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 1. 40.)

Es werden Polarisationsmessungen an $X_2C(CH_3)_2$ mit $X = Cl, Br$, an $XC(CH_3)_3$ mit $X = OH, Cl, Br$ und an $Cl_3C \cdot CH_3$ mitgeteilt. Ferner werden die Valenzkraftformeln für die Kette $M_2C \cdot X$ der Isopropylderivate $(H_3C)_2HC \cdot X$ abgeleitet. An Hand von numerisch ausgewerteten Modellspektren werden die Molekülspektren der Trihalogenmethane, der Isopropyl-, Äthyliden-, tertiär-Butyl- und Isopropylidenderivate analysiert und die spektralen Übergänge in die zugehörigen Radiokale diskutiert. Schließlich wird der spektrale Übergang $C(CH_3)_4 \rightarrow CCl_4$ besprochen und in einer Berichtigung auf einige Versehen in vorangehenden Arbeiten verwiesen.

I. Einleitung.

In qualitativer Weise wird der Beweis für die Existenz von Rotationsisomeren am einfachsten und überzeugendsten dadurch erbracht, daß man die Schwingungsspektren von isomeren Molekülen vergleicht, von denen eines eine starre Raumform der Kette besitzt. D. h.: Eine Form der Kette, an der die Betätigung der freien Drehbarkeit nichts ändern kann. Beim Übergang zum Spektrum des Moleküls mit unstarrer Kette stellt sich eine beträchtliche Vermehrung der Kettenfrequenzen dann ein, wenn Rotationsisomere koexistieren. Bei diesem Übergang kann allerdings auch Aufhebung von Linienverböten oder Aufspaltung von Entartungen eintreten, worauf bei der Bewertung der gefundenen Linienvermehrung Rücksicht zu nehmen ist.

Voraussetzung für die Durchführbarkeit des Vergleiches ist die Kenntnis der Lage der zu Kettenschwingungen gehörigen Frequenzen. Sofern es sich um Kettenschwingungen handelt, an denen eine endständige $C \cdot X$ -Bindung ($X = \text{Halogen}$) beteiligt ist, ist die Zuordnung meist einfach, da die zugehörigen RAMAN-Linien im tiefen, von CH -Frequenzen freien Frequenzbereich auftreten und bezüglich Frequenzhöhe und Intensität in charakteristischer Weise von X abhängig sind. So beträgt, wie aus den Intensitätsmessungen von Mit-

teilung 107¹⁾ zu entnehmen ist, die Intensitätsänderung der Kettenfrequenzen der Äthylderivate (Intensitätsangleichung der Spektren an der Stelle $\Delta\nu \sim 1440$) die folgende:

	Symmetrische Deformations- schwingung		Symmetrische Valenzschwingung		Antisymmetrische Valenzschwingung	
	$\Delta\nu$	I (red.)	$\Delta\nu$	I (red.)	$\Delta\nu$	I (red.)
In: $H_3C \cdot H_2C \cdot Cl$	335	23	656	116	968	11
$H_3C \cdot H_2C \cdot Br$	292	55	560	242	960	15
$H_3C \cdot H_2C \cdot J$	262	147	500	(650)	651	23

Man sieht, starke X -Abhängigkeit der Frequenz zieht starke X -Abhängigkeit der Intensität nach sich, während — man vergleiche in der vorangehenden Mitteilung die Verhältnisse bei den Propyl-derivaten — das Umgekehrte nicht immer zutrifft.

Dagegen bereitet die Agnoszierung der Schwingungen der $C \cdot C$ -Kette Schwierigkeiten. Der allgemeine Grund hierfür liegt darin, daß die für die Frequenzhöhe maßgeblichen Größen $(f/\mu)_{C \cdot C}$ der $C \cdot C$ -Valenz- und $(d/\mu)_{CH}$ der CH -Deformationsschwingung wegen $d \sim f/10$ von gleicher Größenordnung sind. Dies bewirkt, daß beide Schwingungsarten zu Frequenzen im gleichen Bereich führen können: im Falle ihrer Koppelung hat dies erstens starke gegenseitige Resonanzabstoßung zur Folge und bewirkt zweitens, daß es grundsätzlich unmöglich werden kann, zwischen ihrem Charakter als $C \cdot C$ - bzw. $C \cdot H$ -Frequenz zu unterscheiden. So entnimmt man z. B. der in Abb. 2 von Mitteilung 107 (loc. cit.) dargestellten Potentialverteilung für die antisymmetrische Kettenschwingung ω_9 und die mit ihr gekoppelte gleichrassige $\delta(CH_2)$ -Knickschwingung ω_8 , daß für den Fall $m_2(CH_3) = 15$, also für Propan, jede der beiden Schwingungen fast gleichberechtigt als $C \cdot C$ - wie als CH -Schwingung angesehen werden kann, da in der einen Schwingung die Feder $f(C \cdot C)$ 54 %, $d(CH)$ 46 %, in der anderen $f(C \cdot C)$ 49 %, $d(CH)$ 51 % der Schwingungsenergie aufnimmt. Ähnliche Fälle werden sich auch bei den hier behandelten Molekülen einstellen.

Sehr nützliche Hilfsmittel für die Zuordnung der beobachteten Spektrallinien zu den Kettenschwingungen bilden einerseits die Modellrechnung, die über das allgemeine Verhalten des Schwingungsspek-

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 69.

trums bei Variation der Substituentenmasse Aufschluß gibt, andererseits die Durchführung des spektralen Überganges zum Radikal, wobei „die Schwingungseigenschaften eines Systems (hier der substituierte Kohlenwasserstoff) auf die des nächst einfacheren (hier das Radikal) zurückgeführt werden“ (KOHLRAUSCH, S.R.E. II, S. 11). Von beiden Hilfsmitteln wird auch in der vorliegenden Arbeit, die die Analyse der Schwingungsspektren methylierter Methanderivate mit starrer Kette und mit den in Abb. 1 übersichtsweise dargestellten Formen zum Ziele hat, Gebrauch gemacht; Zweck der Analyse ist die Schaffung der Grundlagen für den Vergleich mit den Spektren isomerer unstarrer Moleküle.

An experimentellem Material werden im Anhang Wiederholungsmessungen an Methylchloroform sowie Polarisationsmessungen an 2, 2-Dichlor- und -Dibrompropan, an tertiärem Butylalkohol, -chlorid und -bromid und an Methylchloroform mitgeteilt. Die vollständigen RAMAN-Spektren von 2, 2-Dibrompropan, Isopropylidenbromid und -jodid und von Äthylidenjodid, deren Frequenzbereich unter 1500 cm^{-1} bereits hier zur Besprechung gelangt, werden in einer nachfolgenden Mitteilung zugleich mit den an anderen halogenierten Propanen gewonnenen Ergebnissen veröffentlicht werden.

An rechnerischen Behelfen werden vorgelegt: Im Anhang die Valenzkraftformeln für das System X_2YZ mit einer Symmetrieebene (Typus Isopropylderivat) sowie im Text (Tabelle 1) die numerischen Ergebnisse betreffend das allgemeine spektrale Verhalten der in Abb. 1 zusammengestellten Modelle bei Variation der Massen von X .

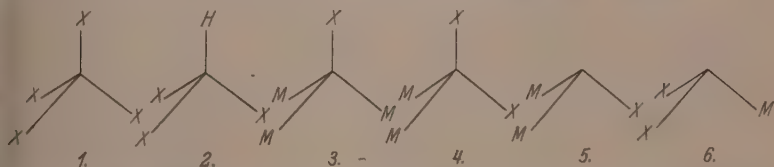


Abb. 1. Die in Tabelle 1 bezüglich ihrer Schwingungsspektren berechneten Modelle.
 M = Methylgruppe CH_3 ; X = variierte Masse.

II. Die Modellfrequenzen.

In Tabelle 1 ist zu jedem Modell angegeben: Die Symmetriegruppe, die Klasse (Bezeichnung nach PLACZEK, vgl. S.R.E. II, § 7) und Auswahlregel für jede Schwingung (p = polarisiert, dp -depolarisiert, in den Abbildungen angedeutet durch Querstrichelung der

Tabelle 1. Modellfrequenzen.

$m(X) =$	1	2	4	15	36	80	∞
Symm.-Gruppe T_d	1. Modell CX_4						
A_1 p ω_1	2478	1753	(1235)	640	413	277	0
E dp $\omega_{2,3}$	1357	960	(675)	351	226	152	0
F_2 dp $\omega_{4,5,6}$	1211	907	(685)	396	263	179	0
F_2 dp $\omega_{7,8,9}$	2619	1953	(1320)	1136	1044	1008	977
Symm.-Gruppe C_{3v}	2. Modell $H CX_3$						
A_1 p ω_1	2478	1797	1311	823	(712)	666	638
A_1 p ω_4	1211	920	724	469	(335)	227	0
A_1 p ω_7	2619	2589	2587	2586	(2586)	2586	2586
E dp $\omega_{2,3}$	1357	1154	1061	903	(830)	795	764
E dp $\omega_{5,6}$	1211	932	684	375	(250)	168	0
E dp $\omega_{8,9}$	2619	1955	1534	1214	(1165)	1149	1137
Symm.-Gruppe C_{3v}	3. Modell M_3CX ; $M = (CH_3) = 15$						
A_1 p ω_1	823	803	(760)	640	592	574	561
A_1 p ω_4	469	464	(450)	396	331	283	224
A_1 p ω_7	2586	1912	(1460)	1136	1076	1055	1040
E dp $\omega_{2,3}$	375	372	(370)	351	314	295	279
E dp $\omega_{5,6}$	903	697	(500)	396	384	382	380
E dp $\omega_{8,9}$	1214	1157	(1140)	1136	1135	1134	1134
Symm.-Gruppe C_{2v}	4. Modell M_2CX_2 ; $M = (CH_3) = 15$						
A_1 p ω_1	2553	1869	1436	(1136)	1096	(1077)	1075
A_1 p ω_2	1287	1008	879	(640)	542	(518)	485
A_1 p ω_8	875	795	627	(396)	343	(312)	279
A_1 p ω_4	405	403	397	(351)	259	(180)	0
A_2 dp ω_5	991	722	540	(351)	295	(270)	248
B_1 dp ω_6	2618	1952	1521	(1136)	1048	(1015)	987
B_1 dp ω_7	783	657	561	(396)	311	(260)	207
B_2 dp ω_8	1264	1177	1151	(1136)	1133	(1133)	1132
B_2 dp ω_9	845	678	540	(396)	355	(335)	324
Symm.-Gruppe C_s	5. Modell $M_2C'X$; $M = (CH_3) = 15$; $C' = (CH) = 13$						
A' p ω_1	2575	1892	1443	1062	(1005)	987	975
A' p ω_2	884	877	862	782	(715)	691	665
A' p ω_3	685	558	475	374	(365)	360	357
A' p ω_4	371	368	365	350	(305)	267	226
A'' dp ω_5	1160	1087	1070	1062	(1061)	1060	1059
A'' dp ω_6	884	696	540	374	(325)	307	290
Symm.-Gruppe C_s	6. Modell $M \cdot C'X_2$; $M = (CH_3) = 15$; $C' = (CH) = 13$						
A' p ω_1	2325	1669	1299	1062	(1058)	1054	1052
A' p ω_2	1499	1243	1024	782	(665)	607	567
A' p ω_3	829	739	645	374	(320)	305	287
A' p ω_4	729	563	449	350	(255)	176	0
A'' dp ω_5	2605	1930	1486	1062	(960)	912	876
A'' dp ω_6	888	685	546	374	(300)	265	225

RAMAN-Linie) und der Frequenzwert für die Werte $m=1, 2, 4, 15, 36, 80$ der Masse von X ; geklammerte Frequenzwerte wurden durch Interpolation gewonnen. In allen Fällen wurde für die Valenzwinkel der Tetraederwinkel, für die Valenz- und Deformationskräfte die einheitlichen (also sowohl für $C\cdot C$ - als $C\cdot H$ - als $C\cdot X$ -Bindungen gleich großen) Werte $f=3\cdot6\cdot10^5$ Dyn/cm, $d=f/10$ gewählt. Ebenso wurde die Atomentfernung s für alle Bindungen gleich angesetzt. Die einzige Variation in jedem Modell ist also die der Masse von X . Die verwendeten Valenzkraftformeln findet man in Mitteilung 84¹⁾ (XYZ_3), Mitteilung 107 (loc. cit., X_2YZ_2) und im Anhang (X_2YZ). Die Frequenzbezeichnung erfolgte so, daß dort, wo zwei Modelle ineinander übergehen [CX_4 und $H CX_3$ für $X=H$; CX_4 und $(H_3C)_3CX$ für $X=CH_3$; $(H_3C)_2HC\cdot X$ und $H_3C\cdot HC\cdot X_2$ für $X=CH_3$] die Frequenzen gleichen Index haben; nur beim Modell $(H_3C)_2CX_2$ wurde die Bezeichnungsweise von Mitteilung 107 beibehalten, um Anschluß an die dort in Abb. 4 schematisch angegebenen Schwingungsformen zu haben.

III. Vergleich der Modell- und Molekülspektren.

a) Die Spektren von $H CX_3$.

Trotz der starken Schematisierung der Modellrechnung wird eine gute Beschreibung der Molekülspektren erzielt; sie würde durch Berücksichtigung der in den Molekülen eintretenden Unterschiede bezüglich der Federkräfte $f(C\cdot X)$, $f(C\cdot H)$ und d noch wesentlich verbessert werden können. Was das Spektrum des HCD_3 -Moleküls anbelangt, muß bemerkt werden, daß die mit \circ versehenen Linien nicht beobachtet, sondern errechnet wurden²⁾. Im übrigen bedeutet ein Stern neben der Substanzformel, daß für die Substanz Polarisationsmessungen vorliegen [für Isobutan von ANANTHAKRISHNAN³⁾, für Chloro- und Bromoform von CABANNES und ROUSSET⁴⁾]; in diesem Falle bedeutet Querstrichlierung den Befund $\varrho=6/7$ und Ringelung das Fehlen der ϱ -Bestimmung an; für alle anderen, nicht besonders markierten Linien wurde $\varrho < 6/7$ gefunden.

Trotz der guten qualitativen Übereinstimmung zwischen den Angaben der Abb. 2 und 3 bleibt eine gewisse Unbestimmtheit in der

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 36 (vgl. die Berichtigung am Schlusse der Arbeit). ²⁾ G. E. McWOOD und H. C. UREY, J. chem. Physics 4 (1936) 402. ³⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Ind. Acad. Sci. 3 (1936) 527 (qualitative Messung). ⁴⁾ J. CABANNES und A. ROUSSET, Ann. de Physique 19 (1933) 229.

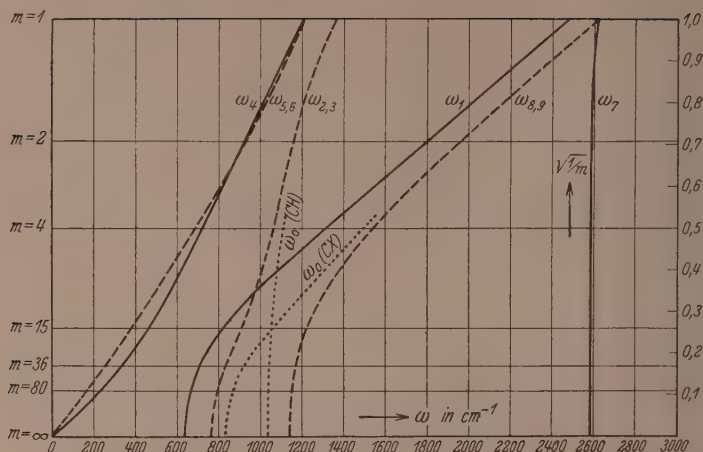


Abb. 2. Die Änderung der Frequenzen des Modelles $H CX_3$ bei Änderung der Massen von X . Ausgezogene Linien gehören zu totalsymmetrischen, gestrichelte zu entarteten Schwingungen; die punktierten zu den entkoppelten Schwingungen $\omega_{2,3}$ und $\omega_{8,9}$.

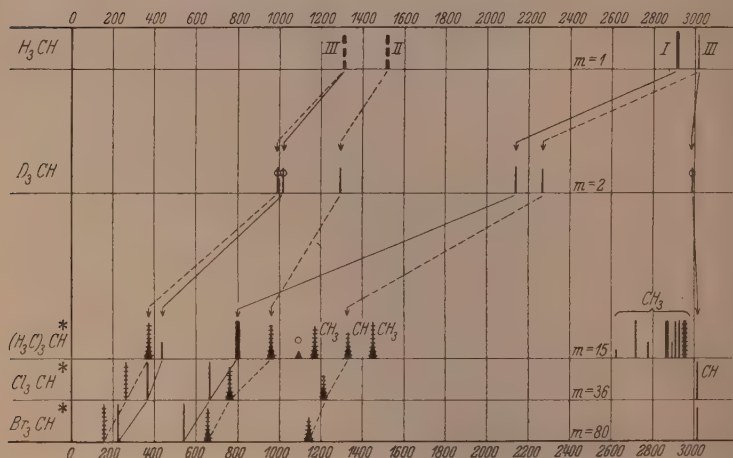


Abb. 3. Der Frequenzübergang in den Spektren der Moleküle CH_4 , HCD_3 , $HC(CH_3)_3$, $HCCl_3$ und $H CBr_3$.

Zuordnung des Isobutanspektrums bestehen: Man hat kein direktes Kriterium dafür, ob man die entartete Schwingung $\omega_{2,3}$ der Frequenz 965 oder der Frequenz 1172 zuordnen soll; zwar ist der Frequenzabstand bis $\omega_{8,9}=1327$ im ersteren Fall 362 cm^{-1} , also dem Modellwert ($1214-903=311$) besser entsprechend als im letzteren Fall ($1327-1172=155$), doch ist dieser Umstand wenig überzeugend. Dazu kommt allerdings, daß es, wie in Mitteilung 112¹⁾ ausgeführt wurde, der Erwartung entspricht, wenn sich im Frequenzgebiet um 1200 eine entartete $\delta(CH)$ -Schwingung der Methylgruppen (dort mit $\delta_{5,6}$ bezeichnet) bemerkbar macht. Endlich liefert auch der Vergleich mit dem Spektrum des Trimethylamins $(H_3C)_3N$ eine Stütze für die Richtigkeit der getroffenen Zuordnung; hier entfällt wegen Fehlens der Methingruppe CH die Koppelung zwischen $\omega_{2,3}$ und $\omega_{8,9}$, was ein Hinaufrücken der Kettenfrequenz zu höheren Werten zur Folge haben muß. Jene Frequenz, bei der dies eintritt, wird man der Kettenschwingung zuordnen. Der Vergleich wird im folgenden für die Frequenzen sowohl des Modelles (Tabelle 1, Modell 2 und 5) als des Moleküls durchgeführt; Frequenzbezeichnung die des Systems C_{3v} :

	$\omega_{5,6}$	ω_4	ω_1	$\omega_{2,3}$	$\delta(CH_3)$	$\omega_{8,9}$
$M_3C \cdot H$	375 (<i>dp</i>)	469 (<i>p</i>)	823 (<i>p</i>)	903 (<i>dp</i>)	—	1214 (<i>dp</i>)
M_3C	374 (<i>dp</i>)	350 (<i>p</i>)	782 (<i>p</i>)	1062 (<i>dp</i>)	—	—
	$\omega_{5,6}$	ω_4	ω_1	$\omega_{2,3}$	$\delta(CH_3)$	
$(H_3C)_3CH$	371 (4 b, <i>dp</i>)	437 (1, <i>p</i>)	795 (10, <i>p</i>)	965 (4 b, <i>dp</i>)	1172 (4 b, <i>dp</i>)	
$(H_3C)_3N$	425 (2 b, <i>dp</i>)	370 (2, <i>p</i>)	828 (6, <i>p</i>)	1039 (2 b, <i>dp</i>)	1182 (3 s, <i>p</i> !)	
	$\omega_{8,9}$					
$(H_3C)_3CH$	1327 (3 b, <i>dp</i>)					
$(H_3C)_3N$	—					

Während im Molekülspektrum die Pulsationsfrequenz ω_1 infolge der im Modell nicht berücksichtigten Federkraftsteigerung²⁾ die geringe Erhöhung von 795 nach 828 erfährt, verschiebt sich 965 bis nach 1039; diese Frequenz ist also $\omega_{2,3}$ zuzuordnen. Auch die Lagenkonstanz der als $\delta(CH_3)$ gedeuteten Frequenz wäre ein gewichtiges Argument für die getroffene Zuordnung, wenn nicht ANANTHAKRISHNAN³⁾ den ρ -Wert für $\Delta\nu=1182$ kleiner als $6/7$ geschätzt hätte; allerdings müßte dieser Befund, der zu einer verschiedenen Deutung

¹⁾ O. BALLAUS und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 272.

²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **68** (1936) 349.

³⁾ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Ind. Acad. Sci. **4** (1936) 204.

der Frequenz um 1180 in Isobutan und Trimethylamin nötigen würde, wohl noch durch eine quantitative Messung des Depolarisationsfaktors ρ sichergestellt werden.

Eine weitere, mehr begriffliche Schwierigkeit besteht darin, daß für den Fall des Isobutans die Potentialverteilung für die beiden Modellschwingungen $\omega_{2,3}$ und $\omega_{8,9}$ nahezu die gleiche ist; bezeichnet man die prozentuellen Anteile der Schwingungsenergie, die in der Beanspruchung der Valenz- und Deformationskräfte $f(C \cdot C)$, $d_1(C \cdot C \cdot H)$, $d_2(C \cdot C \cdot C)$ stecken, mit $U(f)$, $U(d_1)$, $U(d_2)$, dann ergibt sich:

	$U(f)$	$U(d_1)$	$U(d_2)$
für $\omega_{5,6}$	9·8	—	90·2%
für $\omega_{2,3}$	40·4	56·1	3·5%
für $\omega_{8,9}$	49·6	45·0	5·4%

Der Unterschied zwischen $\omega_{2,3}$ und $\omega_{8,9}$ ist in dieser Hinsicht so gering, daß eine Unterscheidung ihres Schwingungscharakters als CC - bzw. CH -Frequenz nicht angängig ist. Dies rührt daher, daß die Frequenzen $\omega_0(CC)$ und $\omega_0(CH)$ — vgl. die punktierten Linienzüge in Abb. 2 — der ungekoppelten Schwingungen sich knapp oberhalb des Modells mit $m=15$ überkreuzen würden. Infolgedessen zeigen die gekoppelten Frequenzen an dieser Stelle die stärkste Resonanzabstoßung und sind hier bezüglich ihres Schwingungscharakters zu gleichen Teilen CH - und CC -Schwingung. Unterhalb dieser Stelle ist $\omega_{2,3}$ eine Valenz-, $\omega_{8,9}$ eine CH -Deformationsschwingung, oberhalb derselben ist es umgekehrt. In dieser Hinsicht sind die Verhältnisse in den Spektren von Chloroform und Bromoform einerseits, von Trideuteromethan andererseits eindeutig; nur Isobutan nimmt eine Übergangs- bzw. Zwitterstellung ein, die wohl auch dem leider noch nicht spektroskopierten Fluoroform zukommen würde.

b) Die Spektren der Isopropylderivate.

Die Unterschiede im spektralen Verhalten der Modelle HCM_3 und CM_3 wurde für den Fall $M=CH_3$ bereits im vorangehenden Abschnitt besprochen; in ersterem liegt die Frequenz der entarteten Kettendeformationsschwingung tiefer, in letzterem (vgl. Abb. 4) höher als die der totalsymmetrischen. Überdies tritt im Radikal CM_3 wegen Fehlens der Koppelung mit der entarteten CH -Deformationsfrequenz eine Erhöhung der entarteten Valenzfrequenz der Kette ein. Nun sei auch noch auf die spektralen Unterschiede zwischen den Modellen

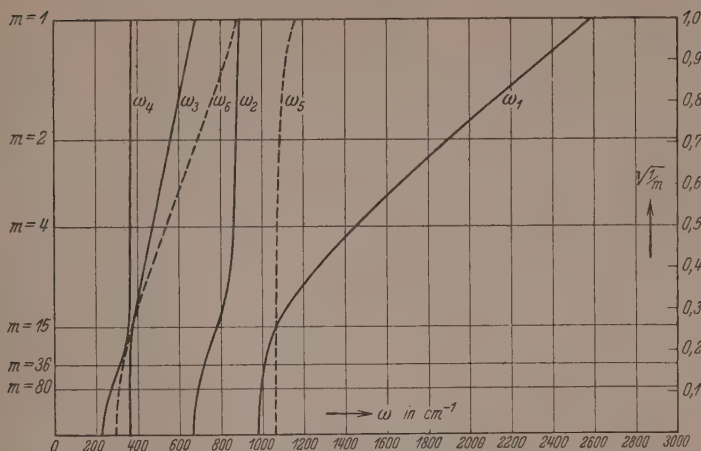
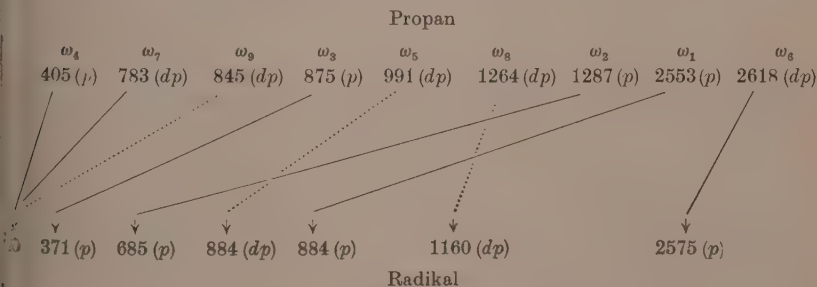


Abb. 4. Die Änderung der Frequenzen des Modelles M_2CX (M =Methyl) bei Änderung der Masse von X ; den antisymmetrischen Schwingungen entsprechen die gestrichelten Kurven.

M_2CH_2 [Tabelle 1, 4. Modell mit $m(X)=1$] und M_2CH [Tabelle 1, 5. Modell mit $m(X)=1$] verwiesen; und zwar, zur Einführung in die Abb. 5 und 6, in Form des spektralen Überganges von M_2CH_2 (Propan) $\rightarrow M_2CH \cdot X$ (Isopropylderivat) $\rightarrow M_2CH$ (Isopropylderivat), indem man in der CX -Bindung von $X = H$ ausgehend, X immer schwerer und immer lockerer gebunden werden läßt.



Wird Propan am mittleren C -Atom substituiert, dann geht die Symmetrie von C_{2v} auf C_s herunter, und zwar bei der für das Modell gewählten Orientierung unter Erhaltung der Symmetrieebene σ_v ; das bedeutet, daß nur die Schwingungen $\omega_5, \omega_8, \omega_9$ antisymmetrisch bleiben. Dementsprechend hat das Radikal nurmehr zwei antisymmetrische

Schwingungen, da eine von ihnen zugleich mit zwei symmetrischen unendlich langsam wird. Wie man sieht, bleiben die Kettenfrequenzen in beiden Modellen ungefähr erhalten: 404 bzw. 371, 845 bzw. 884 und 875 bzw. 884. Die insbesondere bei den CH -Frequenzen auftretenden Zahlenunterschiede müssen auf die geänderten Kopplungsverhältnisse sowie darauf zurückgeführt werden, daß im Radikal mit dem Entfall einer CH -Bindung auch die zwischen beiden Bindungen wirksame Deformationskonstante in Wegfall kommt.

Vermerkt sei weiter, daß ebenso, wie im Modell für M_2CH_2 (vgl. die Einleitung), auch im Modell für M_2CH den beiden zur Klasse A'' gehörigen Schwingungen (hier ω_5 und ω_6 ; in Propan ω_8 und ω_9 , Klasse B_2) fast gleich viel vom Charakter einer antisymmetrischen $C-C$ -Valenz- und CH -Deformationsschwingung zukommt. Die Berechnung der Potentialverteilung in beiden Schwingungen ergab:

$$\begin{array}{lll} \text{für } \omega_6 = 884: & U_{f(C-C)} = 55.2\% & U_{d(CH)} = 44.8\%, \\ \text{für } \omega_5 = 1160: & U_{f(C-C)} = 45.0\% & U_{d(CH)} = 55.0\%. \end{array}$$

Hätte man es, wie etwa im Dimethylamin $(H_3C)_2NH$ wirklich mit einem solchen System zu tun, so würde beim Übergang zum N -deutierten System $(H_3C)_2ND$ die vermeintliche Kettenfrequenz ω_6 viel stärker absinken als ω_5 (vgl. den Übergang in Abb. 4). Wieder hat man es mit der Resonanzabstoßung zweier gleichrassiger Schwingungen zu tun, die sich ungekoppelt in der Gegend von $m(X)=1$ überkreuzen würden; oberhalb und unterhalb dieser Stelle vertauschen die Schwingungen ihren Charakter.

Was endlich den spektralen Übergang des Isopropylderivates in das Isopropylradikal anbelangt, auf dessen Widersprüche in der vorangehenden Mitteilung 113 hingewiesen wurde, so sei er bezüglich seines wichtigsten Teiles ($X=CH_3$, Cl , Br , J , \rightarrow Radikal, letzteres vertreten durch den zugehörigen Kohlenwasserstoff) im oberen Feld der Abb. 5 zusammen mit den entsprechenden Übergängen der Modellspektren nochmals dargestellt. Dabei sei für diese und die folgenden Abbildungen neuerlich daran erinnert, daß die Modellrechnung nur die Zunahme der Masse X , nicht aber die Abnahme der Federkraft $f(CX)$ berücksichtigt, und daß daher die Abnahme der Frequenzen jener Schwingungen, an denen X stärker teilnimmt, langsamer erfolgt als in den Molekülspektren.

Vorweggenommen sei: Überblickt man die Abb. 5, 6 und 7, so ergibt sich für die darin angeführten Beispiele ausnahmslos, daß

ebenso wie in den in Mitteilung 107 besprochenen Übergängen $H_3C \cdot H_2C \cdot X \rightarrow Cl \cdot H_2C \cdot X$ ($X = \text{Halogen}$) stets dann, wenn eine Methylgruppe durch Cl ersetzt wird, eine Durchbrechung des RAYLEIGHschen Satzes erfolgt. Dieser besagt bekanntlich: Wird an irgendeiner Stelle des schwingenden Systems eine Bindung schwächer oder eine Masse größer gemacht, dann kann keine der Systemfrequenzen zunehmen; in der Tat zeigen die berechneten Modelle in dieser Hinsicht nie eine Ausnahme. Auf die Abweichungen die in Molekülen beim Austausch einer Methylgruppe gegen SH oder Halogen, wahrscheinlich auch gegen OH und NH_2 , eintreten, haben KOHLRAUSCH und YPSILANTI¹⁾ schon vor Jahren hingewiesen. Auch Versuche am mechanischen Modell, angestellt von F. TRENKLER für den Übergang $m \cdot m \cdot m \cdot M \rightarrow M \cdot m \cdot m \cdot M$, sowohl in cis- als in trans-Form, zeigten für die letztere, und zwar für die Pulsationsschwingung, ähnliche Abweichungen; doch muß es sich dabei um eine zufällige oder systematische²⁾ Versuchsstörung gehandelt haben, deren Ergebnis im Widerspruch mit der Theorie steht.

Eine quantitative, einheitliche Erklärung für diese Anomalie wurde noch nicht gefunden. Am deutlichsten ist sie zu beobachten, wenn die Gruppe CH_3 durch ein schwereres Halogenatom ersetzt wird, wobei gewöhnlich auch Änderungen der Symmetrieverhältnisse eintreten. Vermutlich handelt es sich also um die Auswirkung von Koppelung, sei es mit den inneren Schwingungen der Methylgruppe, sei es mit anderen gleichrassigen Systemschwingungen, so wie dies in dem weiter oben besprochenen Fall des Isobutans deutlich zu erkennen war.

Für den spektralen Übergang der Isopropylderivate wird nun der in Abb. 5 angegebene vorgeschlagen. Dabei wird die so verführerisch konstant bleibende Frequenz um 880 nicht als zu einer Ketten-schwingung gehörig angesehen; für diese werden vielmehr 2 ober 1000 gelegene in Anspruch genommen. Für diese Zuordnung spricht der Umstand, daß die symmetrische $C \cdot C$ -Valenzfrequenz den nach dem Modell zu erwartenden schwachen Gang zeigt und stets gut polarisiert ($\varrho \sim 0.40$) ist; die antisymmetrische Valenzfrequenz, die übrigens im Jodid nicht beobachtet wurde, liegt in Übereinstimmung mit der Modellrechnung etwas höher. Auch der Übergang beider in das Radikalspektrum ist den Modellverhältnissen ähnlich.

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und Gr. Prinz YPSILANTI, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 274. ²⁾ Vgl. z. B.: F. TRENKLER, Proc. Ind. Acad. Sci. **8** (1938) 383.

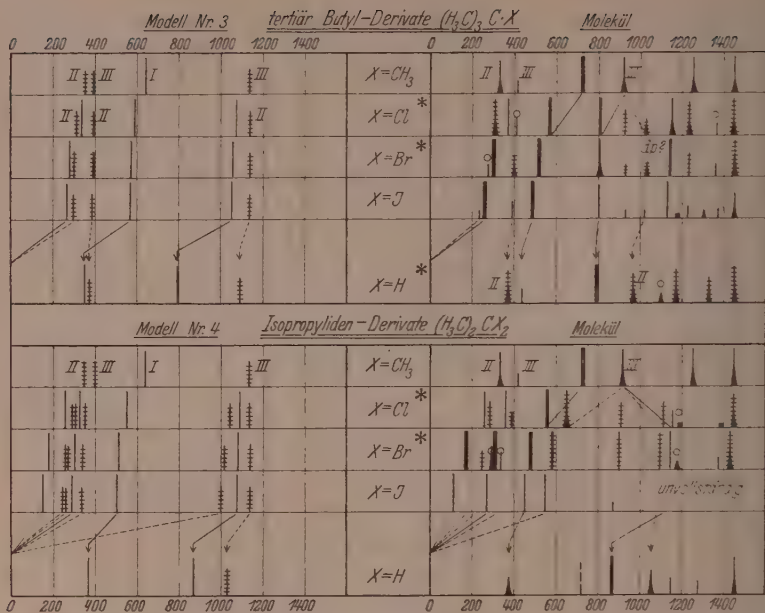


Abb. 5. Vergleich zwischen den spektralen Übergängen von Modell und Molekül für die Isopropyl- und Äthylidenderivate.

c) Die Spektren der Äthylidenderivate.

Für die Molekülspektren liegen noch keine Polarisationsmessungen vor, daher ist der im unteren Feld der Abb. 5 angedeutete Übergang in seinen Einzelheiten wenig gesichert, wenn auch an seinen wesentlichen Aussagen kaum viel zu ändern sein dürfte. Die entartete Methinfrequenz $\delta(CH) = 1327$ des Isobutans spaltet ebenso wie bei den Isopropylderivaten anscheinend auf, nur sind jetzt beide Komponenten X -empfindlich.

d) Die Spektren der tertiären Butyllderivate.

Die noch fehlenden Polarisationsmessungen im Spektrum des Tetramethylmethans ebenso wie die für Propan, *i*-Butan, *i*-Pentan, sollen gelegentlich nachgetragen werden.

Die übliche Zuordnung der vier tiefsten Frequenzen zu den Kettenschwingungen von $C(CH_3)_4$ kann wohl als gesichert angesehen werden. Bei dem im oberen Feld der Abb. 6 dargestellten spektralen Übergang herrscht Unsicherheit nur bezüglich der Frage, ob die zwei-

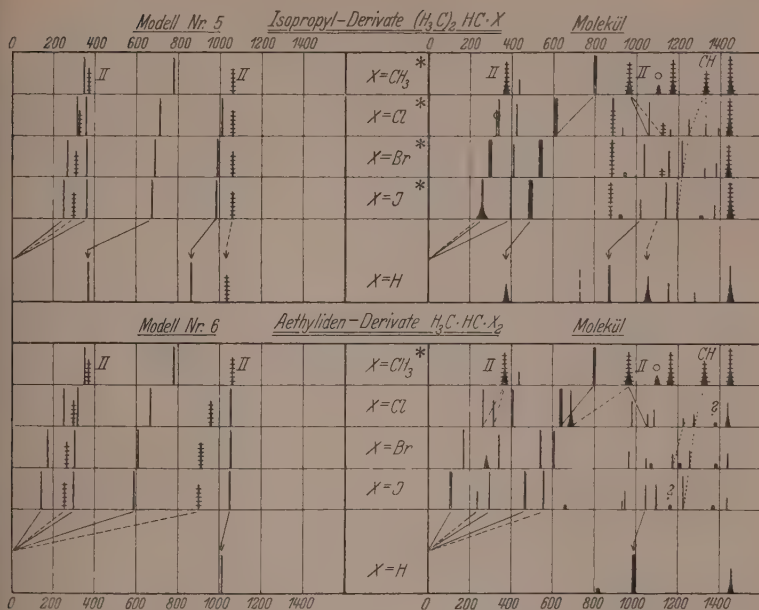


Abb. 6. Vergleich zwischen den spektralen Übergängen von Modell und Molekül für die tertiären Butyl- und Isopropylidenderivate.

Tabelle 2. Tertiäre Butyllderivate $(H_3C)_3C \cdot X$.

	$\Delta\nu$	$I(\text{red.})$	q	$\Delta\nu$	$I(\text{red.})$	q	$\Delta\nu$	$I(\text{red.})$	q	$\Delta\nu$	$I(\text{red.})$	q
X	1			2			3			4		
OH	347	16	0.95	441	○	○	467	(9)	(0.83)	750	74	0.05
Cl	304	34	0.90	372	37	0.38	406	○	○	570	88	0.21
Br	303	205	0.30!	268	○	○	368	10	0.74	515	190	0.18
	5			6			7			8		
OH	912	32	0.74	—	—	—	1012	(5)	(0.87)	1205	18	0.89
Cl	812	29	0.51	925	7	0.87	1026	(4)	(0.90)	1147	18	0.51
Br	805	39	0.77	932	(6)	(0.81)	1029	(6)	(0.61)	1142	70	0.35
	9			10*			11			12		
OH	1230	○	○	1447	28	0.87	2917	63	0.16	2978	73	0.89
Cl	1261			1445	28	0.76	2924	72	0.09	~ 2970	60	0.66
Br	1234	11	0.81	1454	28	0.85	2918	71	0.18	~ 2970	50	0.73

fach entartete Valenzschwingung der tertiären Butyllderivate zur Frequenz 920 oder 1020 gehört; mit Rücksicht auf den Übergang in das

Spektrum des Radikals, wird letzteres das wahrscheinlichere sein. Eine weitere Stütze für diese Zuordnung liefert der Übergang in Abb. 7.

In Tabelle 2 sind die gemessenen Mittelwerte des Depolarisationsfaktors ρ für den Alkohol, das Chlorid und Bromid übersichtlich zusammengestellt. Die Intensitäten sind durch Angleichung der Linienstärken in Nr. 10 aufeinander reduziert. Die Linien Nr. 1 und 4 zeigen, weil zu CX -Schwingungen gehörig, starken Intensitätsgang.

e) Die Spektren der Isopropylidenderivate.

Wieder bleibt nur die Frage offen, ob die im unteren Feld der Abb. 6 auftretende Molekülfrequenz um 900 zu einer Kettenschwingung gehört oder nicht; würde man sie aber als antisymmetrische $C \cdot C$ -Valenzfrequenz deuten, dann würde der Übergang in das Propanpektrum, das als Radikalspektrum in der untersten Zeile eingezeichnet ist, der Erwartung ganz und gar nicht mehr entsprechen. Bei der in Abb. 6 getroffenen Zuordnung liegt allerdings, entgegen den Aussagen der Modellrechnung, die antisymmetrische Valenzfrequenz tiefer als die symmetrische. Doch sieht man am Beispiel des Isobutans, wie die Nichtberücksichtigung der Koppelung mit CH -Schwingungen die Reihenfolge von Frequenzen, dort der tiefen Deformationsschwingungen, vertauschen kann.

f) Der spektrale Übergang $C(CH_3)_4 \rightarrow CCl_4$.

Dieser Übergang wurde schon von KOHLRAUSCH¹⁾ behandelt, allerdings ohne Kenntnis der Polarisationsverhältnisse und der modellmäßigen Erwartung, sowie unter nicht zutreffenden²⁾ Voraussetzungen bezüglich des Symmetrieüberganges. Trotzdem wurde er im wesentlichen richtig durchgeführt, wie die nun mögliche eingehendere Analyse zeigt.

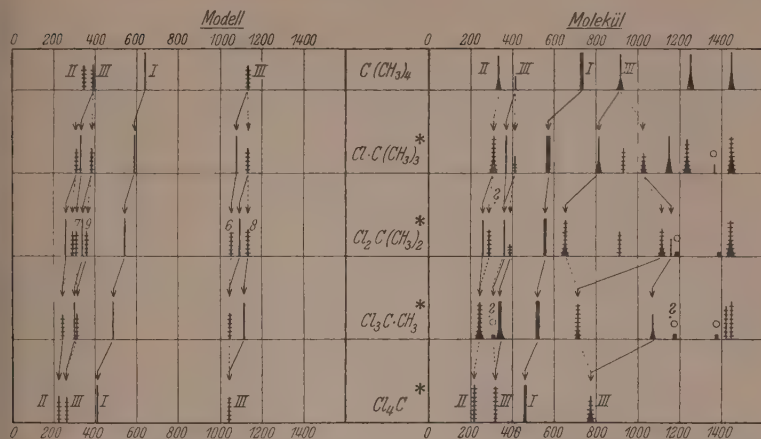
Für das in Tabelle 1 nicht enthaltene Modellspektrum von $Cl_3C \cdot M$ lieferte die Rechnung folgende Frequenzen:

totalsymmetrische Schwingungen	$\omega = 302, 486, 1114$
entartete Schwingungen	$\omega = 243, 305, 1046.$

Beim Übergang des Moleküls $Cl_2C(CH_3)_2$ nach oben bzw. unten in Abb. 7 ist zu beachten, daß im ersteren Falle die σ_x -, im letzteren die σ_y -Ebene erhalten bleibt. Daher werden die Schwingungen ω_6 und ω_7 am Weg nach oben, ω_8 und ω_9 am Weg nach unten symmetrisch.

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 340.

²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 92.

Abb. 7. Vergleich des spektralen Überganges $C(CH_3)_4 \rightarrow CCl_4$ für Modell und Molekül.

So wie in Abb. 6 sind es nur die depolarisierten Molekülfrequenzen um 900 cm^{-1} in tertiär-Butylchlorid und 2, 2-Dichlorpropan, deren Zuordnung zweifelhaft sein mag. Deutet man sie, so wie dies hier um vielerlei anderen Widersprüchen zu begegnen geschieht, nicht als Kettenfrequenzen, dann ergibt sich unter Ausscheidung der weniger gesicherten Äthylidenderivate: In den Molekülen $(H_3C)_3CX$, $(H_3C)_2CX_2$, $(H_3C)_2HCX$ treten mit X —Halogen bei 920, 900, 880 kräftige lagenkonstante und depolarisierte Linien auf, die nicht zu Kettenschwingungen gehören, also offenbar den Methylgruppen zuzuordnen sind. Da aber die teils höher, teils gleichsymmetrischen Kohlenwasserstoffe $H_3C \cdot CH_3$, $H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_3$, $HC(CH_3)_3$, $C(CH_3)_4$ diese Linien nicht aufweisen, bereitet das Verständnis ihres Auftretens Schwierigkeiten.

IV. Berichtigungen.

a) In Mitteilung 84¹⁾ ist bei der Wiedergabe der Frequenzformeln auf S. 40 ein Versehen unterlaufen: Der dritte Summand in der Produktsumme $\sum n_i n_k$ lautet nicht:

$$\frac{s_2}{s_1} \frac{3m_2}{2m_1} (1 + \sin^2 \alpha), \quad \text{sondern:} \quad \frac{s_2}{s_1} \frac{3m_2}{2m_1} \left(1 + \frac{3m_2}{2M} \cdot \sin^2 \alpha \right).$$

b) Herr VERLEYSSEN²⁾ hat mit Recht darauf verwiesen, daß in den von mir in Mitteilung 86³⁾ verwendeten Formeln für das gewinkelte

¹⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 36. ²⁾ A. VERLEYSSEN, Ann. Bruxelles **59** (1939) 267. ³⁾ J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 439.

unsymmetrische Dreimassensystem die in der Produktsumme auftretenden Verhältnisse der Atomabstände mit ihren reziproken Werten einzusetzen sind. Dieser Fehler wurde auch in S.R.E. II, S. 65, Nr. 4 übernommen. Der Ausdruck für die Produktsumme soll richtig lauten:

$$\begin{aligned} \sum n_i n_k = & f_1 f_2 \left(\frac{1}{\mu_1 \mu_2} - \frac{1}{m_2^2} \cos^2 \alpha \right) + f_1 d \left(\frac{1}{\mu_1 \mu} - \frac{s_1}{s_2} \frac{1}{m_2^2} \sin^2 \alpha \right) \\ & + f_2 d \left(\frac{1}{\mu_2 \mu} - \frac{s_2}{s_1} \frac{1}{m_2^2} \sin^2 \alpha \right). \end{aligned}$$

c) In Mitteilung 108¹⁾ ist an den Abb. 1 und 2, beide Male beim Übergang von Zeile 5 nach unten eine Korrektur anzubringen. Die Schwingung ω_5 bleibt antisymmetrisch; daher gehört die Übergangslinie punktiert gezeichnet und mündet in den Spektren 6 in die Frequenzen 660 bzw. 780. Dagegen wird die Schwingung ω_7 symmetrisch, daher ist die Übergangslinie voll auszuziehen und mündet in den Spektren 6 in die Frequenzen 570 bzw. 730.

Anhang.

Experimenteller Teil.

Das RAMAN-Spektrum des Methylchloroforms. Aufnahmen in der Normalapparatur mit verengertem (0.04 mm) Spalt: Pl. 3065 und 3066, m. F., $t=14$; Pl. 3067, o. F., $t=20$. Eine Aufnahme o. F. mit dem Zeiß-Spektrographen großer Dispersion. Die Ergebnisse werden mit den seinerzeit²⁾ auf Pl. 1207 und 1208, m. F. und o. F. zu einem gemeinsamen Streuspektrum mit $n=65$ Linien zusammengezogen; das daraus abgeleitete RAMAN-Spektrum ist:

$\Delta\nu = 240$ (8 b) ($\pm k, i, g, \pm f, \pm e, c, +a$); 308 (0?) (e); 342 (12 b) ($\pm k, \pm i, \pm f, \pm e, c, +b$); 522 (15) ($k, i, g, f, \pm e, c, +b$); 713 (8 b) (k, i, g, f, e, c); 1068 (4) (k, e); 1082 (4) (k, f, e); 1179 ($1/2$?) (e); 1378 ($1/2$ s) (k, e); 1420 (3) (k, e); 1444 (4) (k, e); 2740 (2 s) (q, p, o, k); 2880 ($1/2$?) (k, e); 2938 (12 s) (q, p, o, k, i, e); 3002 (8 sb) (q, p, o, k, i, e).

Dazu kommen die folgenden schwachen und wohl als Obertöne zu deutenden Frequenzen: 690 (0) = $2 \cdot 345$; 760 (0) = $240 + 520$.

Gegenüber dem früheren Ergebnis zeigt sich in Übereinstimmung mit dem Befund von HULL, daß die Linie um 1075 doppelt ist (1068 und 1082) und weiters eine schwache aber scharfe Linie bei 1378 auftritt. Abweichend von HULL³⁾ konnten die von ihm angegebenen

¹⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 92.

²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Mh. Chem. **65** (1935) 185.

³⁾ G. F. HULL, J. chem. Physics **3** (1935) 534.

Frequenzen 1242 ($1/2$ b), 1361 ($1/2$) und 1992 ($1/2$ b) trotz Überexposition nicht gefunden werden, dagegen die schon oben erwähnten Linien 690 (0) und 760 (0), sowie eine schwache und nicht ganz gesicherte Linie bei 1179 ($1/2$). — Als Ursache der Linienaufspaltung kann vielleicht FERMI-Resonanz eines Grundtones mit dem Oberton 2·522 oder mit 342 + 713 angenommen werden; dementsprechend wird die Linie im Text oder in Abb. 7 als einfach angesehen.

Die Polarisationsmessungen. Bezüglich der verwendeten Symbole vergleiche man die Anweisung in Mitteilung 107 (Methylen-derivate, loc. cit.).

Tabelle 3. 2, 2-Dichlorpropan ($H_3C)_2CCl_2$.

		Mittel		Einzelwerte			
				Pl. 319, $t = 36$		Pl. 320, $t = 36$	
$\Delta\nu$	I_s	q	I	q	I	q	I
254	6	[0·77]	[66]	[0·72]	[66]	[0·83]	[65]
284	3	[0·93]	[33]	[0·89]	[30]	[0·96]	[65]
360	7	0·44	76	0·39	77	0·49	74
388	1	[dp]	[7]	[dp]	[5]	[dp]	[8]
557	10b	0·05	179	0·05	167	0·05	191
653	5b	0·77	69	0·78	69	0·75	69*
913	3	0·84	21	0·83	21	0·84	21
1110	3	0·91	17	0·90	16	0·91	18
1155	2	0·42	15	0·47	15	0·38	15
1387	00	(p)	(7)	(p)	7	○	○
1443	4b	0·90	30	0·93	28	0·87	31
2934	7b	0·13	67	0·08	67	0·17	66
2993	6sb	0·77	53	0·73	52	0·81	54

Tabelle 4. 2, 2-Dibrompropan ($H_3C)_2CBr_2$.

		Mittel		Einzelwerte			
				Pl. 470, $t = 40$		Pl. 471, $t = 72$	
$\Delta\nu$	I_s	q	I	q	I	q	I
166	10	0·47	132	0·47	130	0·46	133
246	2	[0·74]	[21]	[0·78]	[20]	[0·70]	[22]
310	12	0·34	140	0·34	130	0·34	149
481	12	0·08	148	0·07	140	0·09	156
585	10	0·83	102	0·81	97	0·85	106
900	7	0·69	29	0·62	27	0·76	30
1098	6	0·80	33	0·76	35	0·83	31
1142	6	0·31	30	0·32	30*	0·31	30
1376	1	[p]	[8]	[p]	[9]	[p]	[8]
1434	6b	0·93	24	0·89	25	0·97	23
2922	10	p	56	0·52	62	p	49
2968	8	[0·78]	[26]	[p]	[15]	[0·78]	[36]
2994	6	[0·57]	[19]	[p]	[11]	[0·57]	[27]

Tabelle 7. Tertiär-Butylbromid $(H_3C)_3C \cdot Br$.

Tabelle 8. Methylchloroform $H_3C \cdot CCl_3$.

$\Delta\nu$ I_s		Mittel		Einzelwerte			
				Pl. 323, $t = 36$		Pl. 324, $t = 34$	
		ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
240	8b	0·81	148	0·78	158	0·87	139
342	12b	0·48	162	0·43	168	0·52	156
522	15	0·03	164	0·02	167	0·03	163
713	8b	0·78	80	0·81	80	0·75	80*
1075	4 <i>dpt</i>	0·64	19	0·69	19	0·59	19
1420	2	0·81	15	0·78	15	0·84	15
1444	4						
2938	12	(0·32)	(48)	(0·25)	(49)	(0·39)	(47)
3002	8sb	(0·97)	(41)	(0·98)	(36)	(0·95)	(46)

Mathematischer Teil.

Die Frequenzgleichungen für das Valenzkraftmodell $Y_2 \cdot C \cdot X$ (Typus: Isopropylgerüst) wurden aus dem Potentialansatz

$$2U = \sum f_i (\Delta s_i)^2 + d_i (s \Delta \alpha_i)^2$$

in üblicher Weise abgeleitet. Da die Frequenzgleichungen nur zu einem Vergleich mit den anderer Modelle für den Fall $s_i = 1$ und Winkel am C -Atom gleich Tetraederwinkel herangezogen werden, wurden diese Bedingungen von vornherein angenommen, was überdies die Berechnung der Frequenzgleichungen wesentlich vereinfacht. Bezeichnet man die Federkräfte $C \cdot X$ bzw. $C \cdot Y$ mit f_1 bzw. f_2 , die Kräfte in den Winkeln XCY bzw. YCY mit d_1 bzw. d_2 und die Massen von X , C , Y mit m_1 , M , m_2 , so lauten diese:

1. Totalsymmetrische Frequenzen.

$$\sum n^2 = \frac{f_1}{m_1} \left(1 + \frac{m_1}{M}\right) + \frac{f_2}{m_2} \left(1 + \frac{2m_2}{3M}\right) + \frac{1}{2} \frac{d_1}{m_1} \left(1 + \frac{16m_1}{3M} + \frac{2m_1}{m_2}\right) + \frac{2d_2}{m_2} \left(1 + \frac{4m_2}{3M}\right).$$

$$\begin{aligned} \sum n^2 n^2 = & \frac{f_1}{m_1} \frac{f_2}{m_2} \left(1 + \frac{m_1}{M} + \frac{2m_2}{3M} + \frac{4m_1 m_2}{9M^2}\right) \\ & + \frac{f_1}{m_1} \frac{d_1}{m_1} \left(\frac{1}{2} + \frac{19}{6} \frac{m_1}{M} + \frac{m_1}{m_2} + \frac{m_1^2}{m_2 M} + \frac{8}{9} \frac{m_1^2}{M^2}\right) \\ & + \frac{f_1}{m_1} \frac{2d_2}{m_2} \left(1 + \frac{m_1}{M} + \frac{4}{3} \frac{m_2}{M} + \frac{8}{9} \frac{m_1 m_2}{M^2}\right) \\ & + \frac{f_2}{m_2} \frac{d_1}{m_1} \left(\frac{1}{2} + \frac{10}{3} \frac{m_1}{M} + \frac{1}{3} \frac{m_2}{M} + \frac{m_1}{m_2} + \frac{16}{9} \frac{m_1 m_2}{M^2}\right) \\ & + \frac{f_2}{m_2} \frac{2d_2}{m_2} \left(1 + \frac{2m_2}{M}\right) + \frac{d_1}{m_1} \frac{d_2}{m_2} \left(1 + 8 \frac{m_1}{M} + \frac{4}{3} \frac{m_2}{M} + \frac{3}{2} \frac{m_1}{m_2} + \frac{64}{9} \frac{m_1 m_2}{M^2}\right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum n^2 n^2 n^2 &= \frac{f_1}{m_1} \frac{f_2}{m_2} \frac{d_1}{m_1} \left(2 + \frac{23}{6} \frac{m_1}{M} + \frac{1}{3} \frac{m_2}{M} + \frac{m_1}{m_2} + \frac{4}{3} \frac{m_1^2}{M^2} + \frac{m_1^2}{m_2 M} + 2 \frac{m_1 m_2}{M^2} \right) \\ &+ \frac{f_1}{m_1} \frac{f_2}{m_2} \frac{d_2}{m_2} \left(2 + 2 \frac{m_1}{M} + 4 \frac{m_2}{M} + \frac{8}{3} \frac{m_1 m_2}{M^2} \right) \\ &+ \frac{f_1}{m_1} \frac{d_1}{m_1} \frac{d_2}{m_2} \left(1 + 9 \frac{m_1}{M} + \frac{4}{3} \frac{m_2}{M} + \frac{3}{2} \frac{m_1}{m_2} + \frac{16}{3} \frac{m_1^2}{M^2} + \frac{3}{2} \frac{m_1^2}{m_2 M} + 8 \frac{m_1 m_2}{M^2} \right) \\ &+ \frac{f_2}{m_2} \frac{d_1}{m_1} \frac{d_2}{m_2} \left(1 + 9 \frac{m_1}{M} + 2 \frac{m_2}{M} + \frac{3}{2} \frac{m_1}{m_2} + \frac{32}{3} \frac{m_1 m_2}{M^2} \right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n^2 n^2 n^2 n^2 &= \frac{f_1}{m_1} \frac{f_2}{m_2} \frac{d_1}{m_1} \frac{d_2}{m_2} \\ &\left(1 + 10 \frac{m_1}{M} + 2 \frac{m_2}{M} + \frac{3}{2} \frac{m_1}{m_2} + 6 \frac{m_1^2}{M^2} + 12 \frac{m_1 m_2}{M^2} + \frac{3}{2} \frac{m_1^2}{m_2 M} \right). \end{aligned}$$

2. Antisymmetrische Frequenzen.

$$n^2 + n^2 = \frac{f_2}{m_2} \left(1 + \frac{4 m_2}{3 M} \right) + \frac{d_1}{m_1} \left(\frac{3}{2} + \frac{m_1}{m_2} + \frac{8}{3} \frac{m_1}{M} \right).$$

$$n^2 n^2 = \frac{f_2}{m_2} \frac{d_1}{m_1} \left[\left(1 + \frac{4 m_2}{3 M} \right) \left(\frac{3}{2} + \frac{m_1}{m_2} \right) + \frac{8}{3} \frac{m_1}{M} \right].$$

Über das Einfrieren normaler Flüssigkeiten und Flüssigkeiten mit „fixierter“ Struktur wie Kautschuk und Kunsthharze.

Von

Kurt Ueberreiter.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 1. 40.)

Jede Flüssigkeit besitzt Struktur, d. h. ihre Teilchen ordnen sich abhängig von Gestalt und Kräfteverteilung gegeneinander. Diese Struktur hat eine gewisse Relaxationszeit, die oberhalb des Schmelzpunktes 10^{-12} bis 10^{-10} sec weiter unterhalb desselben aber Tage, Wochen usw. betragen kann. Bei der Abkühlung der Flüssigkeit wird daher ein Gebiet durchschritten, in welchem die Abkühlungsgeschwindigkeit die Relaxationszeit der Struktur zu überflügeln beginnt. Als Folge dessen treten Einfriererscheinungen auf, und in Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit werden verschiedene hohe Entropiebeträge eingefroren, welche Nachwirkungen veranlassen, deren Abklingen infolge der hohen Relaxationszeit lange Zeit erfordert. Bei konstanter Abkühlungsgeschwindigkeit erscheinen auf der Volumen/Temperaturkurve Knicke, welche das Einfriergebiet kennzeichnen.

Nicht nur „normale“ Flüssigkeiten zeigen diese Knicke auf der Volumenkurve, sondern auch Hochpolymere, wie Kunsthharze und Kautschuk. Der formbeständige Kautschuk unterschreitet sogar wider Erwarten das Einfriergebiet des bei Zimmertemperatur leicht flüssigen Trikresylphosphates um 14° . Zur Erklärung dieses Befundes wird der Begriff „Flüssigkeit mit fixierter Struktur“ eingeführt: Der normalen Flüssigkeit mit ihren leicht gegeneinander beweglichen Einzelteilen wird durch Polymerisation oder Kondensation infolge Verknüpfung der Teilchen zu Ketten oder Netzen eine Makrostruktur aufgeprägt, wobei die Beweglichkeit der Glieder dieser Makromoleküle um einen bestimmten Betrag herabgesetzt wird. Die neu entstandenen fixierten Flüssigkeiten frieren also schon bei höheren Temperaturen ein entsprechend der geringer gewordenen Gelenkigkeit ihrer Mikrobestandteile. Dieser Befund wird an Polyisobutylenen zunehmenden Molekulargewichtes geprüft.

Kautschukelastizität entsteht durch Dehnung der Makrostruktur, die Forderung nach Freiheit der Mikro-Brownschen Bewegung bedingt gleichzeitig eine tiefe Lage des Einfriergebietes, die bei unvulkanisiertem Kautschuk und synthetischem um -65°C gefunden wird.

Zwei große Blickrichtungen versuchen seit geraumer Zeit das Dunkel, welches die besonderen Eigenschaften des Kautschuks und kautschukähnlicher Substanzen umgibt, aufzuhellen. Die eine betrachtet den physikalischen Zustand, ob Flüssigkeit oder Glas, Sol oder Gel, während die andere die hohe elastische Dehnung zum Ausgangspunkt experimenteller und theoretischer Fragestellungen macht.

Die grundlegende Darstellung des Glaszustandes verdanken wir TAMMANN, in dessen Spuren JENCKEL in jüngster Zeit die Charakterisierung der Gläser als eingefrorene Flüssigkeiten auch in experimenteller Hinsicht überzeugend vollendete. Ausgehend von den Gedanken über die Natur der elastischen Verformbarkeit kautschukähnlicher Substanzen haben WÖHLISCH, MEYER und MARK, W. KUHN, HAUKE und NEUMANN, KATZ, THIESSEN, HOUWINK und andere in ausführlichen Einzeldarstellungen das Problem gründlich durchgearbeitet, welches W. KUHN zu einer zusammenfassenden, durch theoretische Berechnung gestützten Anschauung führte. Angeregt von Versuchen über das Einfrieren hochpolymerer Lösungen¹⁾ wurden in dieser Arbeit die Einfriererscheinungen kautschukähnlicher Stoffe untersucht und dabei auf Versuche an Kunstharzen zurückgegriffen. Neue Gedankengänge mußten infolge Versagens der älteren Theorie²⁾ entwickelt werden, wobei sich im weiteren Verlauf herausstellte, daß damit gleichzeitig eine Brücke zu den Vorstellungen der Forscher geschlagen war, welche die statistische Knäuelung der Kettenmoleküle in den Vordergrund ihrer Überlegungen über die Dehnbarkeit des Kautschuks stellten.

Über das Einfrieren einer Flüssigkeit.

Die Forschungsergebnisse der letzten Jahre beweisen, daß jeder Flüssigkeit eine gewisse Struktur zukommt, d. h. bei bestimmter Temperatur findet in Abhängigkeit von der Molekülgestalt und der von ihm ausgehenden Kräfte eine Orientierung der Teilchen gegeneinander statt, so daß man von einer quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten spricht³⁾. Aus Ultraschall-Absorptionsmessungen hat sich herausgestellt, daß dieser Struktur eine gewisse Relaxationszeit zukommt, deren Größenordnung oberhalb des Schmelzpunktes etwa 10^{-12} bis 10^{-10} sec beträgt. Gelingt es aus einem nicht näher zu erörternden Grunde die Flüssigkeit unter Vermeidung jeglicher Kristallisation bis unter den Schmelzpunkt abzukühlen, dann steigt die Relaxationszeit in hohem Maße an, bei tiefen Temperaturen erreicht sie die Beträge von Wochen und Monaten usw., so daß die Ausbildung der thermodynamisch stabilsten Struktur entsprechend lange Zeiträume erfordert; den Begriff „Flüssigkeit“, welcher den leichten augenblicklichen Platzwechsel der Moleküle zur Voraus-

¹⁾ Erscheint demnächst.
Chem. (A) 182 (1938) 361.

²⁾ JENCKEL und UEBERREITER, Z. physik.
³⁾ DEBYE, Z. Elektrochem. 45 (1939) 174.

setzung hat, ersetzt die Bezeichnung „Glas“, da die Flüssigkeit erstarrt ist, wenn der Platzwechsel ihrer Bestandteile unendlich lange Zeiten beansprucht. Formveränderungen, denen die Flüssigkeit augenblicklich folgt — das Strömen — bedürfen in einer eingefrorenen Flüssigkeit langer Zeitspannen, man spricht daher von „plastischem Fließen“. Für einen Mechanismus bedeutet starkes Ansteigen seiner Relaxationszeit zu endlichen Werten hoher Größenordnung, daß innere Bewegungsvorgänge langsam zum Erliegen kommen (Einfrieren). Aus diesem Grunde ist das Gebiet des starken Ansteigens der Relaxationszeit der Struktur „der Einfrierbereich der Flüssigkeit“.

Das Festlegen von Entropiebeträgen im Einfriergebiet.

Beim Abkühlen der Flüssigkeit unterhalb des Schmelzpunktes wird der Einfrierbereich durchschritten, in welchem die Abkühlungsgeschwindigkeit und die Relaxationszeit der Struktur von gleicher Größenordnung werden, womit der Ordnungszustand der Flüssigkeit in diesem Bereich von der Geschwindigkeit der Abkühlung abhängig wird; dies gilt besonders dann, wenn die Relaxationszeit hinter der Abkühlungsgeschwindigkeit zurückbleibt und damit Nachwirkungen auftreten, deren Abhängigkeit von der Abkühlungsgeschwindigkeit die Abb. 1 verdeutlichen möge. Der Ordnungszustand der Moleküle oder ihre Entropie ist gegen die Temperatur aufgetragen, sie nimmt mit wachsender Temperatur zu. Wird die Flüssigkeit von der Temperatur T_4 auf die Temperatur T_3 abgekühlt, dann nimmt die Entropie von E_4 auf E_3 , und zwar augenblicklich, ab, da die Relaxationszeit oberhalb des Einfriergebietes gering ist. Unterhalb von T_3 beginnt das Einfriergebiet, die Relaxationszeit nimmt also Werte an, die denen der Abkühlungsgeschwindigkeit nahekommen. Beim Abkühlen von T_2 auf T_1 mit verschiedenen Geschwindigkeiten, welche die Relaxationszeit überflügeln, werden demzufolge verschiedene

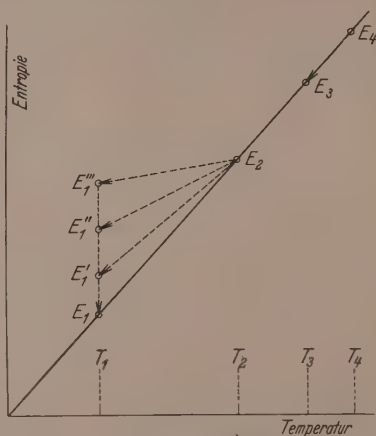


Abb. 1. Entropieänderung in einer einfrierenden Flüssigkeit bei verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit.

Entropiebeträge E_I'' , E_I' und E_I eingefroren. Diese eingefrorenen Entropiebeträge verursachen eine Störung des inneren Gleichgewichtes und damit Nachwirkungen, deren Abklingen infolge der hohen Relaxationszeit der Struktur lange Zeit erfordert und nach deren Ablauf erst der thermodynamisch stabilste Zustand E_I erreicht wird¹⁾. Nur bei Innehaltung einer Abkühlungsgeschwindigkeit, welche die Relaxationszeit der Struktur unterschreitet, kann der Gleichgewichtswert E_I geradlinig ohne Einfrieren von Entropiebeträgen erreicht werden, was bei tiefen Temperaturen praktisch unmöglich ist.

Der Versuch einer allgemeingültigen mathematischen Erfassung der Volumeneinstellung mit der Zeit muß daher daran scheitern²⁾, daß die Temperaturdifferenz allein zur Beschreibung des Vorganges offensichtlich nicht ausreichend ist.

Die Volumen/Temperaturkurven einfrierender Flüssigkeiten.

Bleibt die Abkühlungsgeschwindigkeit konstant, so tritt im Gebiet größerer Relaxationszeit der Struktur und damit verursachter Einfrierung von Entropiebeträgen — im Einfriergebiet — ein Knick auf der Volumenkurve auf, dessen Lage von der Geschwindigkeit

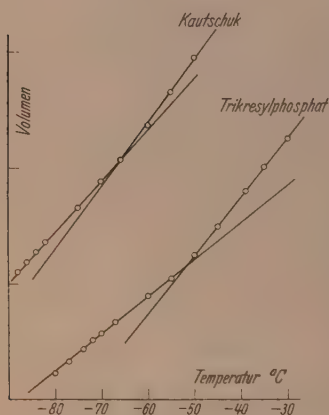


Abb. 2. Kautschuk und Trikesylphosphat. Volumen.

der Abkühlung im Einfriergebiet abhängt. Als Beispiel zeigt Abb. 2 das Einfrieren des Trikesylphosphates, eines in der Technik viel gebrauchten Weichmachers; der Einfrierbereich liegt bei -52°C . Das Trikesylphosphat ist mit bestimmter Flüssigkeitsstruktur eingefroren worden; infolge ihrer hohen Relaxationszeit liegen die Moleküle unterhalb des Einfriergebietes wie in einem Kristall fest und besitzen daher nur noch die dem Kristall zukommenden Ausdehnungskoeffizienten, welcher den der Flüssigkeit unterschreitet. auf der Volumenkurve tritt daher ein Knick auf.

¹⁾ Diese Auffassung wird nach Ansicht des Verfassers den tatsächlichen Verhältnissen weitergehend gerecht als die Theorie von JENCKEL nach SMEKAL*).

²⁾ JENCKEL, loc. cit.

*) JENCKEL, Z. Elektrochem. 43 (1937) 796.

Zur Charakterisierung des Einfrierens der Flüssigkeiten ist also die Diskussion der Volumenkurven geeignet unter der Voraussetzung gleicher Abkühlungs- oder Erhitzungsgeschwindigkeit. Als kennzeichnende Temperatur des Einfrierbereiches soll im folgenden die Temperatur gewählt werden, welche durch den Schnittpunkt der beiden Geraden der Volumenkurve angezeigt wird; sie verkörpert selbstverständlich nur eine mittlere Temperatur des ganzen Bereiches, da ein allmählicher Übergang stattfindet.

Der Begriff: Flüssigkeit mit fixierter Struktur.

a) Lineares Kettenwachstum.

1. Unterschied zwischen normaler Flüssigkeit und Kautschukstruktur.

Studiert man die Volumen/Temperaturkurve des Kautschuks in Abb. 2, dann zeigt der Vergleich mit der Volumenkurve des Trikresylphosphates, daß letzteres bei einer um 14° höheren Temperatur einfriert, als der bei Zimmertemperatur völlig formbeständige Kautschuk, während im übrigen die Volumenkurve den gleichen Knickpunkt, durch den Einfriervorgang bedingt, aufweist. Es drängt sich nun die Frage auf, ob es sich um zwei Flüssigkeiten von völlig verschiedenem Charakter handelt. Die Beantwortung dieser Frage erleichtert ein Versuch, welcher die Abhängigkeit des Einfrierbereiches von der Kettenlänge homologer Makromoleküle prüft; es wurden dazu Polyisobutylene gewählt. Das niedrigmolekulare Produkt stellt eine zähe Flüssigkeit dar; mit wachsendem Polymerisationsgrad werden die Polyisobutylene immer kautschukähnlicher. Ihre Volumenkurven in

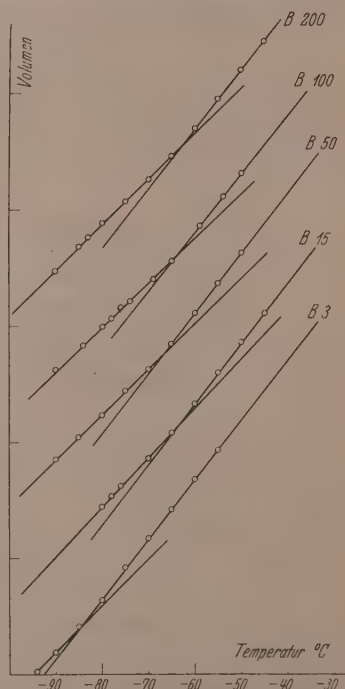


Abb. 3. Polyisobutylene wachsenden Molekulargewichts. Volumen.

Abb. 3 zeigen ein sprunghaftes Ansteigen der Einfriertemperatur von 85°C auf -65°C . während bei weiterem Kettenwachstum

die Temperatur des Einfrierbereiches die gleiche bleibt. Die Volumenkurven des monomeren Isobutylens wurden wegen der außerordentlich tiefen Lage des Einfrierbereiches nicht aufgenommen. Schon in einer früheren Arbeit¹⁾ wurde eine Erklärung versucht unter der Annahme, daß Kettenmoleküle — gedacht als Stäbchen — mit wachsender Molekülgröße sich bei bereits höheren Temperaturen „behinderten“, wodurch ein Ansteigen der Einfriertemperatur stattfände. Diese Annahme muß jetzt als unzulänglich betrachtet werden, da als Beweis ein Ansteigen der Einfriertemperatur etwa proportional zur Kettenlänge stattfinden sollte, während der Versuch nach anfänglich sprunghaftem Ansteigen eine Konstanz der Einfriertemperatur feststellt.

2. Das Einfrieren hängt bei Hochpolymeren von der freien Drehbarkeit der Mikrostrukturelemente ab.

Ein neuer Begriff soll die Erklärung der experimentellen Befunde herbeiführen: Kunstharze, Kautschuk und ähnliche Hochpolymere sind Flüssigkeiten mit „fixierter Struktur“. Abb. 4 zeigt schematisiert



Abb. 4. Schematisiertes Momentbild einer Flüssigkeit mit polymerisationsfähigen Einzelteilen.

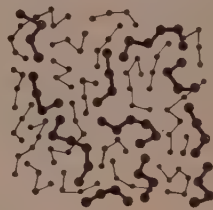


Abb. 5. Niedriger Polymerisationsgrad. Steigende Behinderung der Beweglichkeit.

ein Momentbild einer Flüssigkeit, deren Moleküle polymerisierbare oder kondensierbare Monomere seien, einige Moleküle sind verstärkt gezeichnet, um für die Anordnung ein leicht merkbares Kennbild zu schaffen. Verknüpft man durch irgendeine Reaktion die Einzelteile zu kleineren, niedrigmolekularen Molekülen — wie die nächste Abb. 5 andeutet —, dann wird die Beweglichkeit des Systems trotz der freien Drehbarkeit der Einzelteile, welche als Ergebnis der bisherigen Forschungen angenommen werden muß, abnehmen. Als unmittelbare Ursache wird ein schnelles Ansteigen der Einfrier-

¹⁾ JENCKEL und UEBERREITER, loc. cit.

temperatur eintreten, da die in ihrer Beweglichkeit gehemmten Teilchen bereits bei höheren Temperaturen festzuliegen beginnen. Sind aber nach Ausbildung einer gewissen großen Kettenlänge alle Einzelteile miteinander zu Ketten verbunden — Abb. 6 —, dann wird ein stationärer Zustand erreicht, bei welchem die Temperatur des Einfrierens nur noch von der Beweglichkeit der Einzelteile der Ketten abhängt, gleichsam von der Gelenkigkeit

der sie verbindenden Scharniere¹⁾. Hochmolekulare Substanzen mit Riesenmolekülen, die ketten-, kugelförmig oder Netze sein können, dürfen daher als Flüssigkeiten aufgefaßt werden, deren Einfrierbereich von der Beweglichkeit ihrer Einzelteile abhängt und deren „Mikrostruktur“ durch mannigfaltige Verknüpfung ihrer Elemente, vom Polymerisations- oder Kondensationsverlauf abhängig, fixiert worden ist. Durch diese Strukturfestlegung wird eine neue Makrostruktur aus den Riesenmolekülen

geschaffen, welche der früheren Struktur der Monomeren aufgeprägt ist, und welche die Ursache der besonderen Eigenschaften der Hochpolymeren ist. Die hohe Elastizität mancher Hochpolymerer ist daher als Strukturdehnung jener durch Verknüpfung der Einzelteile entstandenen Makrostruktur anzusehen. Plastisches Fließen oder Makro-BROWNSche Bewegung nach W. KUHN bedeutet einen Platzwechsel der Elemente der Makrostruktur, also der Riesenmoleküle gegeneinander, welcher natürlich infolge ihrer starken Verfilzung erst bei weit höheren Temperaturen möglich ist, bei denen z. B. beim Kautschuk meistens schon wieder eine Zersetzung oder Depolymerisation eintritt.

3. Die Verhältnisse bei Kunstharzen.

Das völlig gleichartige Aussehen der Volumenkurven einiger Kunstharze in Abb. 7 beweist, daß eine entsprechende Auffassung auch für die Kondensationsprodukte möglich ist. Bei dem Beispiel der Abb. 7 handelt es sich um einen Novolak und um Glycerin-Phthalsäureharze steigender Kondensationsstufe; ihre Einfriertemperatur steigt zuerst stark an und nähert sich ihrem Endwert, verursacht durch die zunehmende Blockierung der vorher frei beweglichen Einzelteile. Für den

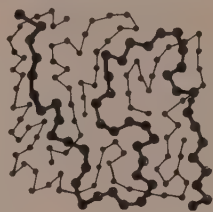


Abb. 6. Flüssigkeitsteilchen zu langen Ketten polymerisiert. Beweglichkeit der Flüssigkeit von der Gelenkigkeit der Glieder abhängig.

¹⁾ W. KUHN, „Mikro-BROWNSche Bewegung“, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 1.

Einfriervorgang entscheidend ist also das Ausmaß der Beweglichkeit der Mikrobestandteile; das Aussehen der Makrostruktur ist von der Art

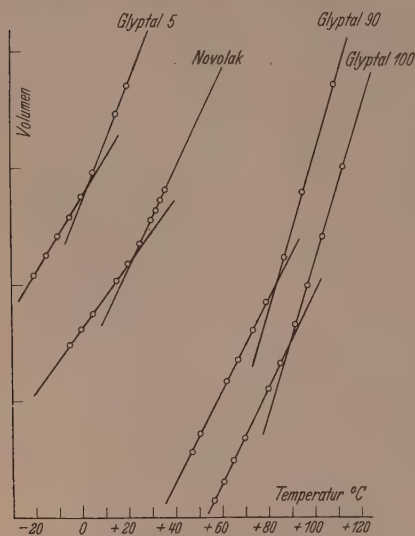


Abb. 7. Glycerin-Phthalsäureharze steigender Kondensationsstufe. Novolak. Volumen.

des Fixierprozesses der Bausteine abhängig und auf das Einfrieren ohne Einfluß. Bei der Fülle der chemischen Reaktionsmöglichkeiten können auf diese Weise die mannigfachsten Molekülformen erscheinen, deren Besonderheiten die mechanischen Eigenschaften der Hochpolymeren ausmachen.

Das Hauptmerkmal der kautschukähnlichen Hochpolymeren ist die extreme Beweglichkeit der Kettenglieder, welche erst bei tiefen Temperaturen von -60° bis -70° C einfriert, bei gleichzeitig hoher Fixierung der Makrostruktur, so daß plastisches Fließen erst bei hohen Temperaturen in der Nähe der Zersetzungstemperatur möglich ist.

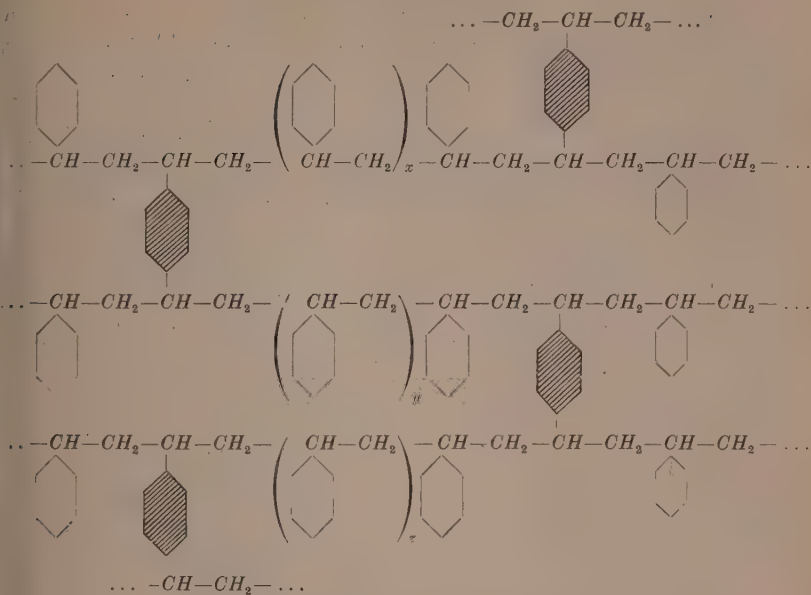
Der Begriff: Flüssigkeit mit fixierter Struktur.

b) Dreidimensionales Wachstum (Vernetzung).

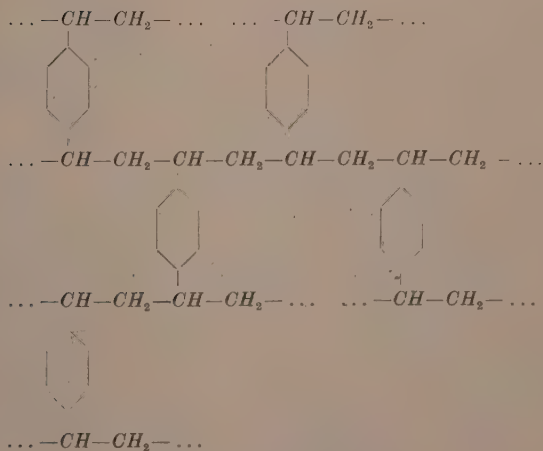
1. Polystyrol mit Divinylbenzol.

Die bisherigen Experimente bezogen sich vor allen Dingen auf lineares Kettenwachstum; für die Richtigkeit der Überlegungen ist die Vernetzungsreaktion ein weiterer Prüfstein. Werden die Ketten untereinander in immer engeren Abständen durch Brückenbildung verknüpft, dann wird diese neuerliche Erschwerung der Mikro-BROWNSchen Bewegung ein Ansteigen der Einfriertemperatur zur Folge haben. Zur Untersuchung wurde ein System gewählt, das schon von STAUDINGER auf das gründlichste analysiert und in seinem Aufbau klargestellt wurde: das Mischpolymerisat Styrol-Divinylbenzol. Das letztere enthält zwei polymerisationsfähige Vinylgruppen, wodurch dreidimensionale Kettenverknüpfung möglich wird, wie aus den Formelbildern hervorgeht¹⁾.

¹⁾ STAUDINGER und HUSEMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 1618.



Polystyrol mit Divinylbenzol.



Reines Polydivinylbenzol.

Schon ein geringer Zusatz von 0,9% Divinylbenzol macht das Polystyrol begrenzt quellbar, die Ketten werden miteinander verbunden, beim Lösen diffundiert das Lösungsmittel nur in die Zwischenräume,

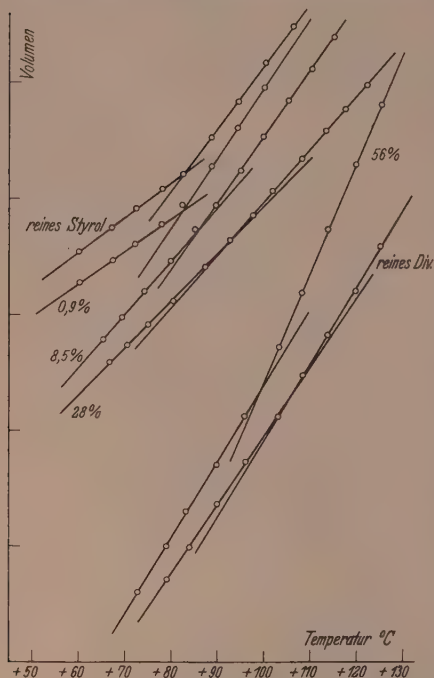


Abb. 8. Polystyrol mit steigendem Prozentgehalt an Divinylbenzol. Volumen.

ohne eine völlige Trennung der Ketten herbeiführen zu können. Auf die Mikro-BROWNSche Bewegung dagegen hat eine äußerst geringfügige Zahl von Brücken noch keinerlei hemmende Wirkung infolge ihres großen Abstandes; die

Temperatur/Volumenkurve dieses Präparates in Abb. 8 weist daher keinen Anstieg der Einfriertemperatur auf. Erhöhte Beträge von Divinylbenzol im Polystyrol setzen dann die Einfriertemperatur allmählich herauf gemäß der zunehmenden Vernetzung. Der Knick auf der T/v -Kurve verliert außerdem an Schärfe, da die weitaus größte Zahl der Einzelglieder in ihrer Beweglichkeit völlig blockiert ist, sie also „permanent eingefroren“ sind.

2. Härtbare Kunstharze.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Phenol-Formaldehydharzen, deren Härtung auf zunehmender Vernetzung beruht. Dabei steigt die Einfriertemperatur in gleichem Maße wie die Vernetzung fortschreitet zu höheren Temperaturen, der Knick auf der Volumenkurve wird immer schwächer, da wachsende Mengen von Einzelgliedern ihre Beweglichkeit verlieren, so daß im Endzustand eine fast permanent gefrorene Flüssigkeit vorliegt. Die wenigen noch beweglichen Mikroelemente der Makrostruktur sind nun in ihrer Beweglichkeit so gehemmt, daß sie schon bei Temperaturen einfrieren, bei denen bereits eine Zersetzung des Körpers eintritt.

3. Vulkanisierter Kautschuk.

Eine der bedeutendsten Vernetzungsreaktionen, welche in der Technik zu hoher Bedeutung gelangte, ist die Vulkanisation des Kautschuks. Durch die Verbindung der Kettenmoleküle untereinander wird das plastische Fließen der Makromoleküle verhindert; als unmittelbare Folge der Vernetzung muß nach den bisherigen Erfahrungen die Beweglichkeit der Kettenglieder gehemmt werden, wodurch dieselben bereits bei höheren Temperaturen ihre Beweglichkeit verlieren: die Einfriertemperatur muß mit zunehmender Zahl der

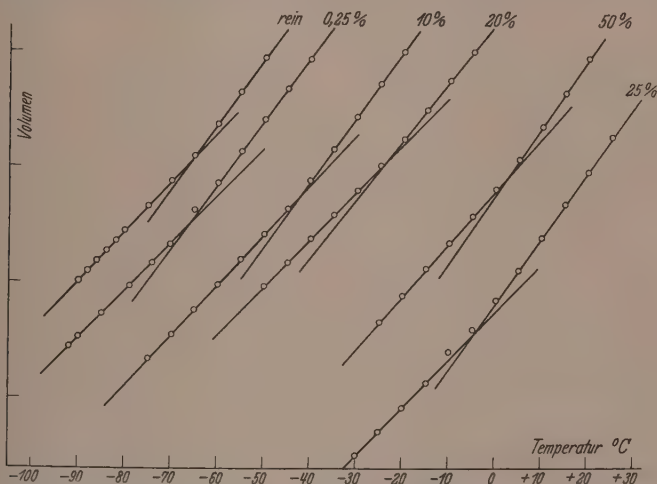


Abb. 9. Kautschukvulkanisate steigenden Prozentgehaltes an Schwefel. Volumenkurven.

Schwefelbrücken steigen. Zur experimentellen Bestätigung dieser Voraussage wurden Proben aus First Latex Crêpe mit 0,25, 10, 20, 25 und 50% Schwefel und der nötigen Menge Polymerisationsbeschleuniger vulkanisiert. Ihre Kurven in Abb. 9 bringen die völlige Bestätigung der obigen Ausführungen. Ein geringer Zusatz von 0,25% Schwefel beginnt zwar schon die Makromoleküle zu verketten, die Kettenglieder bleiben jedoch infolge der wenigen Brücken unbehindert. Steigt der Gehalt an Schwefel, dann werden die Makromoleküle in immer dichter aufeinanderfolgenden Abständen miteinander verbunden, wodurch die Beweglichkeit der Kettenglieder bedeutend herabgesetzt wird. Demzufolge steigt die Einfriertemperatur

von -74°C beim unvulkanisierten Kautschuk bis zu $+2^{\circ}$ beim Präparat mit 50% Schwefel, welches bereits bei Zimmertemperatur sehr hart und spröde ist.

Eine weitere Möglichkeit, die Anzahl der Schwefelbrücken langsam zu steigern, besteht darin, die Vulkanisation nach verschiedenen

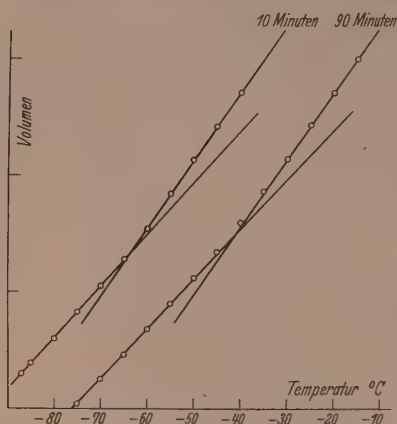


Abb. 10. Volumenkurven zweier Kautschukproben mit 10% Schwefel nach verschiedener Vulkanisationsdauer.

Zeiten abzubrechen, wodurch untergare Vulkanisate erhalten werden, deren Schwefel nicht vollständig zur Brückenbildung verbraucht wurde. In Abb. 10 werden die Volumenkurven zweier Kautschukproben mit 10% Schwefel nach 10 und 90 Minuten Vulkanisationsdauer gezeigt. Die Einfriertemperatur der untergaren Probe liegt 25° unter derjenigen des ausvulkanisierten Stoffes, wie nach der Theorie zu erwarten war.

Erstaunlich bleibt immer die Tatsache der außerordentlich hohen Beweglichkeit der Kettenglieder des Kautschuks und der

Hochpolymeren kautschukartiger Beschaffenheit, welche erst bei Temperaturen einfrieren, die noch unterhalb derjenigen „normaler Flüssigkeiten“ liegen, wie am Beispiel des Trikresylphosphates gezeigt wurde.

Die Viskosität im Einfriergebiet.

Ein Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen war die Frage, ob das Einfrieren der Flüssigkeitsmoleküle stets bei einer bestimmten Viscosität erfolge. Bei normalen Flüssigkeiten wurde übereinstimmend von mehreren Autoren eine Viscosität im Einfrierbereich von etwa $4 \cdot 10^{12}$ abs. Einheiten gemessen. Eine Ausweitung dieser Fragestellung auf Flüssigkeiten mit fixierter Struktur erscheint nach den soeben entwickelten Anschauungen unzweckmäßig. Die Verknüpfung der Einzelteile zu einer Makrostruktur birgt eine Fülle neuer Mechanismen in sich, deren Überlagerung die einfache NEWTONsche Viscositätsbeziehung völlig verändert. Die nach anfänglich elastischer Verformung und damit Streckung durch gegenseitige Verschiebung der

Makrostrukturelemente gemessene Viscosität kann jedenfalls nicht mit dem Bewegungsmechanismus verglichen werden, welcher im Einfrierbereich zum Erliegen kommt und dessen absoluter Betrag und Temperaturabhängigkeit von der Gelenkigkeit der Mikroelemente abhängig ist. Aus diesem Grunde wurden Viscositätsmessungen an Hochpolymeren zur Klärung des Einfriervorganges im Verlauf dieser Arbeit unterlassen; außerdem sind die auf theoretischem Wege entwickelten mathematischen Beschreibungen des Fließvorganges infolge der nicht scharf definierbaren und uneinheitlichen Zusammensetzung der Hochpolymeren experimentell in überzeugender Klarheit nicht zu prüfen.

Einfriergebiet und technische Bedeutung.

Aus den Versuchsergebnissen geht mit Klarheit hervor, daß Kunstharze und Kautschuk Flüssigkeiten mit mehr oder weniger fixierter Struktur von verschiedenster Gestalt der Makromoleküle sind. Der Versuch einer Systematisierung dieser Stoffe muß daher auf dem bisher eingeschlagenen Wege der Einteilung nach dem chemischen Aufbau vorgenommen werden. Das Einfriergebiet gewinnt an technischer Bedeutung, wenn seine Lage in den Bereich technischer Bearbeitung fällt, was bei den Thermoplasten zumeist der Fall ist. Bei den meisten weichgemachten Kunstharzen jedoch liegt das Einfriergebiet sehr tief¹⁾ oder aber bei den durchgehärteten außerordentlich hoch, so daß seine Existenz die Frage der technischen Bearbeitung nicht berührt.

Der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen-Oppau, danke ich für die Überlassung der Polyisobutylene, Herrn Dr. J. BEHRE, Hamburg, für die Anfertigung der Kautschukvulkanisate.

Für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit spreche ich Herrn Professor Dr. P. A. THIESSEN meinen herzlichsten Dank aus.

¹⁾ Ausführliches wird demnächst veröffentlicht.

Über Diffusion in Ionenkristallen.

Von

Erich Wietig.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 6. 1. 40.)

I. Es wird eine Methode zur Untersuchung reiner Diffusionsvorgänge in Bariumsalzkristallen beschrieben, bei der der Diffusionseffekt bequem meßbar wird durch Summierung der Diffusionen über eine sehr große Zahl kleinster Grenzflächen.

Man mischt ein schwerlösliches und ein leichtlösliches Bariumsalz miteinander, von denen jeweils das eine einen radioaktiven Indikator isomorph eingebaut enthält, und trennt nach erfolgter Diffusion die beiden Salze wieder durch Lösung. Die beobachtete Wanderung des Indikators wird als Maß für die Diffusion der Bariumionen verwendet.

II. Mit Hilfe dieser Methode wird festgestellt:

a) Bei Zimmertemperatur scheint in fester Phase bereits ein Ionenaustausch einzutreten.

b) Die Diffusion bei höherer Temperatur ist in hohem Maße von der Pressung und damit von der Packungsdichte des Materials abhängig.

c) Die Diffusion wird sowohl bei dem System $BaSO_4 \rightarrow BaCl_2$, wie bei den Systemen $BaCl_2 \rightarrow BaSO_4$ und $Ba(NO_3)_2 \rightarrow BaSO_4$ bei etwa 400° C deutlich nachweisbar. Der Beginn der Diffusion hängt danach im wesentlichen von der allen drei Systemen gemeinsamen Komponente, dem Bariumsulfat, ab.

d) Die Temperaturfunktion der Diffusion genügt einem Exponentialgesetz. Die Auflockerungswärme ist für die Systeme $BaSO_4 \rightarrow BaCl_2$ und $BaCl_2 \rightarrow BaSO_4$ etwa gleich groß. Bei gleicher Temperatur ist die Diffusionsgeschwindigkeit für das System $BaSO_4 \rightarrow BaCl_2$ größer als für das System $BaCl_2 \rightarrow BaSO_4$. Es wird versucht, dafür eine Erklärung zu geben.

e) Die Zeitfunktion der Diffusion genügt einer bekannten, für Reaktionen in festem Zustand abgeleiteten Beziehung.

f) Die Diffusionsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur ist in hohem Maße abhängig von den Veränderungen, die durch wiederholtes Neupressen der Pastillen an den Kristallen auftreten. Diese Veränderungen werden als Bildungen neuer Kristallbruchflächen und Zerstörung von „Diffusionskrusten“ gedeutet.

Diffusionsvorgänge spielen bei allen chemischen Umsetzungen im festen Zustand eine entscheidende Rolle, da diese Umsetzungen allgemein in zwei Teilprozessen ablaufen, nämlich:

1. in der eigentlichen Umsetzung an den Phasengrenzen,
2. in der Diffusion der Komponenten durch die gebildete Reaktionsschicht.

Da sich die Verhältnisse bei der Reaktion im festen Zustand am ehesten klären lassen, wenn man diese beiden Teilvorgänge isoliert voneinander betrachtet, wurde bei dem hier behandelten Fall der Diffusion in Ionenkristallen ein System verwendet, bei dem Überlagerung durch einen chemischen Umsatz nicht in Betracht gezogen zu werden braucht.

Der in dieser Hinsicht idealste Fall ist der der Selbstdiffusion, wie er für Metalle insbesondere von v. HEVESY und seinen Mitarbeitern¹⁾ verwirklicht worden ist, dadurch, daß sie als diffundierende Substanzen radioaktive Isotope der Grundsubstanzen verwendeten.

Für Ionenkristalle liegen direkte experimentelle Untersuchungen über Selbstdiffusion nicht vor. Auch in der vorliegenden Arbeit ist der ideale Fall der Selbstdiffusion nicht realisiert, doch kommen ihm die verwendeten Systeme nahe.

Die Arbeitsmethode.

Bei den bisherigen Versuchen zur Selbst- wie auch zur Fremddiffusion ist man allgemein von zwei eindeutig getrennten Phasen ausgegangen. Der Verlauf der Diffusion ergab sich dann aus der räumlich variierenden Konzentration der einen Komponente in der anderen, der jeweiligen Grundsubstanz²⁾.

Die Selbstdiffusion in festen Körpern ist im allgemeinen sehr klein. Bei Ionenkristallen läßt sich nun ein neuer Weg zum Studium der Diffusionsvorgänge denken, der zu einer kräftigen Verstärkung des Diffusionseffektes führt, indem man nämlich die Diffusion nicht von einer einzigen zusammenhängenden Phasengrenze aus vor sich gehen läßt, sondern von sehr vielen untereinander zusammenhängenden Teilgrenzflächen, wobei schließlich über alle Teildiffusionen summiert wird.

Dieser Sachverhalt wird verwirklicht, wenn man die für die Diffusion vorgesehenen Komponenten fein gepulvert mischt, sie nach erfolgter Diffusion wieder trennt und die in den Gesamtpulvern eingetretene Diffusion bestimmt.

¹⁾ Z. B.: G. v. HEVESY, W. SEITH und A. KEIL, Z. Physik **79** (1932) 197.

²⁾ Z. B.: H. BRAUNE, Z. physik. Chem. **110** (1924) 147.

Bei einer idealen Selbstdiffusion, bei der für den ganzen Vorgang nur eine einheitliche Komponente in Frage kommt, ist eine solche Trennung zwar nicht durchführbar. Doch läßt sich ein geeignetes System denken, bei dem jedenfalls kein Einfluß eines chemischen Potentials auf die Diffusion wirksam ist. Als Indikatoren kämen wieder radioaktive Isotope in Frage.

Man könnte z. B. das mit dem Bleisotop ThB aktivierte, in Wasser unlösliche Bleichromat mit einem in Wasser löslichen inaktiven Bleisalz mischen, den Diffusionsvorgang einleiten und darauf die Komponenten durch Lösung wieder trennen. Ist Diffusion eingetreten, so muß sie sich äußern in einem Übergang des Indikators auf den ursprünglich inaktiven Anteil. Der Prozentsatz des übergegangenen Indikators zeigt zugleich den Betrag der Diffusion des inaktiven Trägerisotops, hier also des Bleis, an. Die Zahl der für solche Untersuchungen in Frage kommenden natürlichen aktiven Isotopen ist sehr gering (Pb , Bi). Für Diffusionsmessungen ist ihre Lebensdauer unangenehm kurz, und die Eigenschaften ihrer Salze sind nicht günstig für das beabsichtigte Verfahren. Die verwendeten zwei Salze müssen ja einerseits weitgehend temperaturbeständig sein, andererseits muß das eine von ihnen in einem Lösungsmittel praktisch unlöslich, das andere dagegen gut löslich sein.

Mit einer gewissen Einschränkung sind die angeführten Bedingungen erfüllt für ein Gemisch von Bariumsalzen, von denen das eine Bariumsulfat, das andere z. B. Bariumchlorid ist. Zwar stehen einstweilen keine aktiven Isotope des Bariums in ausreichender Menge zur Verfügung¹⁾. Es ist jedoch bekannt, daß das Radium sich dem Barium weitgehend analog verhält, und daß insbesondere seine Salze mit denen des Bariums in jedem Verhältnis lückenlose Mischkristalle bilden²⁾. Nach GOLDSCHMIDT beruht ein derartiges Verhalten „auf der Fähigkeit des Kristallgebäudes, Ersatz willkürlich herausgegriffener Bausteine oder Bausteingruppen durch chemisch verschiedene Bausteine zu gestatten“³⁾. Es ist also anzunehmen,

¹⁾ Das inzwischen von O. HAHN und F. STRASSMANN (Naturwiss. **27** (1939) 93) im Zusammenhang mit dem Zerplatzprozeß des Urans in beträchtlicher Stärke gewonnene Bariumisotop von 300 Stunden Halbwertszeit dürfte die Möglichkeit bieten, die Bedingungen der Selbstdiffusion in Ionenkristallen des Bariums fast ideal zu verwirklichen. ²⁾ O. HAHN, H. KÄDING und R. MUMBRAUER, Z. Kristallogr. **87** (1934) 389. ³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Bd. VII. Oslo 1926. S. 82.

daß die in außerordentlichem Unterschuß eingebauten Radiumionen einfach Plätze bzw. Lochstellen des Bariumgitters einnehmen. Trifft diese Überlegung zu, so läßt sich die Diffusion des Radiums nur vorstellen, wenn gleichzeitig eine entsprechende Wanderung von Bariumionen bzw. von Lochstellen eintritt, und man ist berechtigt, von der Diffusion der Radiumionen auf eine entsprechende Diffusion der Bariumionen zu schließen.

Im folgenden wird stets nur die Diffusion des aktiven Indikators betrachtet. Entsprechend den soeben angestellten Überlegungen wird dabei angenommen, daß die gemachten Aussagen auch für die Wanderung des Bariums gelten.

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden mit Gemischen von Bariumsulfat und Bariumchlorid durchgeführt. Für einige Sonderfragen wurde an Stelle von Bariumchlorid, Bariumnitrat verwendet. Als Indikator diente das Radiumisotop ThX mit 3·6 Tagen Halbwertszeit.

Die mit ThX infizierte, „aktivierte“ Ausgangskomponente wird jeweils mit einem (a), die inaktive mit einem (i) bezeichnet. Die Zahlen vor den Symbolen der Komponenten deuten auf die verwendeten Molzahlen.

Herstellung der aktiven Komponenten.

I. $BaSO_4(a)$. — Das Bariumsulfat wurde durch gleichzeitiges Eintropfen von Schwefelsäure und ThX -haltiger Bariumchloridlösung in viel Wasser ausgefällt, im allgemeinen mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, geglüht und im Achatmörser mehlfein zerrieben.

II. $BaCl_2(a)$ und $Ba(NO_3)_2(a)$. — Aus ihren konzentrierten, ThX -haltigen Lösungen wurden die Salze mit konzentrierter Salzbzw. Salpetersäure ausgefällt. Das feine Kristallpulver wurde nach dem Trocknen bei 180° im Achatmörser zerrieben.

Herstellung der Pastillen.

Für die Diffusionsversuche wurde das Material meist in Pastillen gepreßt. Es war zunächst nicht einfach, Pastillen aus den trockenen Salzgemischen zu formen. Je größer der Anteil des Bariumsulfats im Salzgemisch ist, um so schlechter halten die Pastillen zusammen. Auffallend ist, daß bei gleichen Mengenverhältnissen der Salze ihre Haftfähigkeit mit abnehmender Korngröße des Bariumsulfats gleichfalls abnimmt. Die besten Dienste bei der Formung der Pastillen

leistete uns eine einfache handelsübliche Hebeltablettenpresse. Wir konnten mit ihr Pastillen bis zu 80 % Bariumsulfatgehalt von leidlicher Haltbarkeit herstellen. Gepreßt wurde, wenn nichts anderes angegeben, gleichmäßig mit einem Druck von 600 kg/cm^2 . Für bestimmte Aufgaben kamen Drucke bis etwa 3000 kg/cm^2 zur Anwendung. Das Gewicht der Pastillen betrug im allgemeinen 0.4 g, ihr Querschnitt 50 mm^2 .

Bestimmung der eingetretenen Diffusion.

Nach erfolgter Diffusion wurden die Pastillen mit 30 cm^3 Eiswasser behandelt und das gelöste Chlorid durch Membranfilter nach ZSIGMONDY vom Sulfat abfiltriert. Das Filtrat wurde eingedampft, alle Salze bei 180° getrocknet.

Zur Messung der Aktivitäten wurden abgewogene Mengen der Salze in Aluminiumkapseln gefüllt, die mit Aluminiumfolien von 50μ Dicke verschlossen wurden. 4 Tage nach dem Einschluß wurde die β -Aktivität im Elektroskop bestimmt. Nach dieser Zeit ist das radioaktive Gleichgewicht zwischen dem ThX und dem zur Messung verwendeten $ThB + C$ eingetreten. Die gefundenen Aktivitäten wurden entsprechend den jeweils angewendeten Molverhältnissen verrechnet.

Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Für die einzelnen Versuchsreihen wurden stets nur einheitliche Komponenten aus ein und demselben Herstellungsgang verwendet. Nur unter dieser Voraussetzung sind die absoluten Zahlenwerte der Einzelversuche reproduzierbar. Offensichtlich treten auch unter Einhaltung äußerlich gleicher Bedingungen bei der Herstellung der Komponenten erhebliche Strukturunterschiede auf, die sich bei dem Diffusionsvorgang deutlich bemerkbar machen. Bei Parallelversuchen mit verschiedenem Ausgangsmaterial ist deshalb nur der Gang in den Reihen vergleichbar.

Spezieller Teil.

I. Einfluß des Lösungsvorganges auf den Übergang des aktiven Indikators.

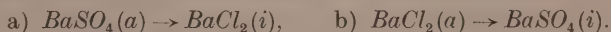
Von vornherein ist zu erwarten, daß bereits bei der Trennung des Salzgemisches durch Lösung ein geringer Übergang des Indikators in die ursprünglich inaktive Komponente eintritt. Dieser Übergang kann zwei Ursachen haben: 1. Die Löslichkeit des Barium-

sulfats (falls das Bariumsulfat die aktivierte Ausgangskomponente ist).
2. Eine Umkristallisation an der Oberfläche des Bodenkörpers.

Zu 1: Schüttelt man aktiviertes Bariumsulfat 10 Minuten mit reinem Eiswasser, so ist im eingedampften Filtrat unter unseren Meßbedingungen praktisch keine Aktivität nachweisbar. Ein Einfluß des gelösten Bariumsulfats braucht also nicht in Rechnung gezogen zu werden.

Zu 2: Der Umkristallisationseffekt hat sich als beträchtlich erwiesen. Er kann nicht vernachlässigt werden. Wie zu erwarten, steigt der Übergang des ThX mit der Lösungsdauer und der Temperatur des Lösungsmittels, er nimmt ab mit zunehmender Korngröße des Sulfats. Seine Größe kann für sich bestimmt werden, wenn man zum Bariumsulfat die andere Komponente bereits gelöst hinzufügt.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse für die Systeme:



Das Bariumsulfat war in beiden Fällen vorher mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht worden.

Tabelle 1. ThX -Übergang durch Umkristallisation.

Ausgangsmaterial	Übergang in Prozent der Gesamtaktivität		
	1.	2.	im Durchschnitt
a) 1 $BaSO_4(a)$ + Lösung von 1 $BaCl_2(i)$	0·18	0·10	0·14
b) 1 $BaSO_4(i)$ + Lösung von 1 $BaCl_2(a)$	0·73	1·12	0·93

Der Effekt ist also in der Richtung aktivierte Lösung \rightarrow inaktiver Bodenkörper erheblich stärker als in der Richtung aktivierter Bodenkörper \rightarrow inaktive Lösung. Der Grund dürfte darin liegen, daß die Umkristallisierung der aktivierten Bariumsulfatoberfläche zu einer Verarmung dieser Schicht an ThX führt, das seinerseits aus den tieferen Schichten des Sulfatkornes nicht nachdiffundieren kann. Ist jedoch das gelöste Salz aktiviert, so wird an die Umkristallisationszone immer neues ThX herangeführt, das eingebaut werden kann.

Bei einzelnen Diffusionsversuchen sind die Salzgemische mehrfach zu pressen und zu zerreiben. Als Folge der dadurch bedingten Zertrümmerung der Kristalle ist ein Ansteigen des Umkristallisationseffektes zu erwarten. Bei der Prüfung eines solchen Einflusses darf ein eventuell schon im festen Zustand übergegangener Aktivitätsanteil nicht mit gemessen werden. Deshalb wurde in dem betreffenden

Versuch der Tabelle 2 das $BaSO_4(a)$ statt mit einem Bariumsalz mit einer dem fehlenden Partner entsprechenden Menge Glaspulver zusammengepreßt. Erst hinterher wurde die Lösung des inaktiven Bariumsalzes hinzugefügt.

Tabelle 2.

Einfluß wiederholten Pressens auf den Umkristallisationseffekt.

Ausgangsbedingungen	Zahl der Pressungen	Übergang in Prozent der Gesamtaktivität		
		1.	2.	im Durchschnitt
a) $1 BaSO_4(a) + \text{Lösung von } 1 Ba(NO_3)_2(\frac{1}{2})$	—	0'18	0'12	0'15
b) $BaSO_4(a) + \text{Glaspulver}$				
Lösung von $Ba(NO_3)_2(\frac{1}{2})$	5	0'58	0'51	0'54

Durch wiederholtes Pressen steigt also der Umkristallisationseffekt kräftig an.

II. Diffusion bei Zimmertemperatur.

Der Nachweis einer Diffusion in Ionenkristallen bei Zimmertemperatur ist wegen der außerordentlich geringen Wanderungsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen besonders schwierig. Nach TAMMANN¹⁾ ist bei Zimmertemperatur eine Umsetzung von Natriumcarbonat mit Bariumsulfat in festem Zustand analytisch nicht nachweisbar. v. HEVESY²⁾ findet für die innere Diffusion in Natriumchlorid bei Zimmertemperatur sehr geringe Beträge. Nach HÜTTIG³⁾ kann bloßes Vermischen von festen Reaktionspartnern bei gewöhnlicher Temperatur zu einem „Abdeckungseffekt“, einer teilweisen Blockierung der Oberflächen der Partner führen, was wohl nur verstanden werden kann als Herausbildung eines verbindungsähnlichen Zustandes an Teilen dieser Oberflächen.

Es war zu vermuten, daß, wenn in unseren Systemen überhaupt bei Zimmertemperatur Diffusion auftrat, sie sich mit der von uns angewendeten Arbeitsmethode relativ gut nachweisen lassen mußte.

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse zweier Versuchsreihen, bei denen an Stelle von Bariumchlorid, Bariumnitrat verwendet wurde, um den Einfluß von Kristallwasser möglichst auszuschalten. In

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925) 52. ²⁾ G. v. HEVESY, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIa) **129** (1920) 549. ³⁾ F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **49** (1933) 885.

c) und e) ist das $BaSO_4(a)$ mit $Ba(NO_3)_2(i)$ zusammengepreßt, und anschließend durch Lösen in Wasser wieder abgetrennt. In b) und d) ist es mit Glaspulver zusammengepreßt und dann mit einer Lösung von $Ba(NO_3)_2(i)$ versetzt. Während in b) und d) der Aktivitätsübergang nur auf eine Umkristallisation zurückgehen kann, könnte bei c) und e) in dem gefundenen Effekt auch ein Übergang des ThX vom $BaSO_4(a)$ auf das Nitrat im festen Zustand enthalten sein.

Tabelle 3. Diffusion bei Zimmertemperatur.

Ausgangsbedingungen	Zahl der Pressungen	Übergang in Prozent der Gesamtaktivität		
		1.	2.	im Durchschnitt
a) $1 BaSO_4(a) + \text{Lösung von } 1 Ba(NO_3)_2(i)$	—	0·07	0·05	0·06
b) $1 BaSO_4(a) + \text{Glaspulver}$				
Lösung von $1 Ba(NO_3)_2(i)$	1	0·11	0·22	0·17
c) $1 BaSO_4(a) + 1 Ba(NO_3)_2(i)$ fest. . . .	1	0·31	0·24	0·28
d) $1 BaSO_4(a) + \text{Glaspulver}$				
Lösung von $1 Ba(NO_3)_2(i)$	5	0·24	0·24	0·24
e) $1 BaSO_4(a) + 1 Ba(NO_3)_2(i)$ fest. . . .	5	0·46	0·63	0·55

Die Ergebnisse der Tabelle 3 scheinen für einen Zimmertemperatureffekt im festen Zustand zu sprechen (siehe Abschnitt VI). Die auftretenden Unterschiede liegen mindestens beim Vergleich von d) und e) sicher außerhalb der Fehlergrenzen. Es ist jedoch zweifelhaft, ob durch das Zusammenpressen mit Glaspulver die gleiche Veränderung der Bariumsulfatoberfläche bewirkt wird, wie durch das Zusammenpressen mit Bariumnitrat, so daß der Anteil des Umkristallisationseffektes nicht eindeutig übersehbar ist.

Entsprechend den bisher gemachten Feststellungen ist bei allen folgenden Versuchen ein „Nulleffekt“ in Ansatz gebracht worden, der den jeweils gesondert bestimmten ThX -Übergang bei nicht erhitzten Pastillen darstellt.

III. Einfluß des Pressungsgrades auf die Diffusion bei höherer Temperatur.

TAMMANN¹⁾ hat festgestellt, daß bei der Umsetzung von Schwermetallen mit Oxyden im festen Zustand keine eindeutige Abhängigkeit der Reaktion von der Packungsdichte der Partner bestand. Nach JOST²⁾ dagegen muß man „sich wundern, daß in Pulver-

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. **149** (1925) 61. ²⁾ W. JOST, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen. Dresden 1937. S. 191.

gemischen ein so lebhafter Umsatz stattfinden kann“. Unsere eigenen Feststellungen über den ThX -Übergang bei Zimmertemperatur lassen von vornherein erwarten, daß die Diffusion mit dem Pressungsgrad wächst.

Zur Untersuchung kamen je zwei Proben eines Gemisches von aktiviertem Bariumsulfat und inaktivem Bariumchlorid. Die eine Pastillengruppe war mit dem stärksten uns zur Verfügung stehenden Druck von etwa 3000 kg/cm^2 , die andere nur so schwach gepreßt, daß sie gerade zusammenhielt.

Tabelle 4.

Abhängigkeit der Diffusion vom Pressungsgrad (700° C , 50 Minuten).

Ausgangsmaterial	Form	Diffundiert in Prozent der Gesamtaktivität		
		1.	2.	im Durchschnitt
$1 \text{ BaSO}_4 (a) - 1 \text{ BaCl}_2 (i)$	Pulver	2'50	2'25	2'37
	Pastille			
	schwach gepreßt	4'94	5'02	4'98
	Pastille stark gepreßt	7'03	7'10	7'06

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist also recht erheblich abhängig vom Pressungsgrad.

IV. Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur.

a) Beginn der Temperaturdiffusion.

Abb. 1 zeigt den Anfang der Temperaturkurve der Diffusion für verschiedene Systeme. Angegeben ist die ThX -Konzentration

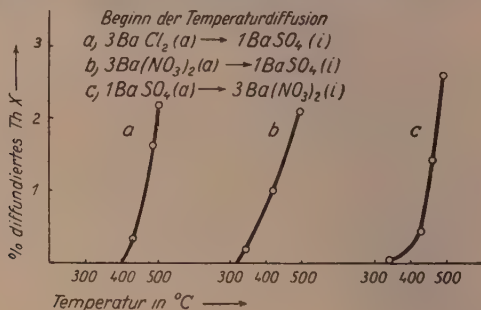


Abb. 1.

in der ursprünglich inaktiven Komponente in Prozent der noch in der aktiven Ausgangskomponente vorhandenen *ThX*-Konzentration. Die Kurve *c* ist wegen des umgekehrten Mischungsverhältnisses der aktiven und der inaktiven Salze mit den Kurven *a* und *b* nur in bezug auf den Verlauf, nicht auf die Größe der Diffusionswerte vergleichbar.

In allen drei Fällen wird die Diffusion um 400° C herum deutlich. Nähere Schlüsse aus dem Kurvenverlauf sind nicht zu ziehen, da die Fehlergrenzen in dem vorliegenden Gebiet zu weit sind.

Tritt überhaupt Diffusion von einer Komponente in die andere ein, so sollte entscheidend für ihren Beginn, die Ionenbeweglichkeit im Gitter des Bariumsulfats sein, der den drei Systemen gemeinsamen Komponente mit dem höchsten Schmelzpunkt. Nach einer von TAMMANN angegebenen Regel¹⁾ kann man erwarten, daß eine Bewegung der Ionen in Salzkristallen bei

etwa 0,57 des absoluten Schmelzpunktes bemerkbar wird. Für Bariumsulfat wäre das etwa 780° C, eine Temperatur also, die sehr viel höher liegt als die von uns gefundene.

TAMMANN²⁾ machte seine Bestimmungen an Pulvergemischen reagierender Substanzen, indem er feststellte, bei welcher Temperatur die Zähigkeit des Gemisches sich soweit geändert hatte, daß ein gleichmäßig angetriebener Rührer stehen blieb. Es ist wohl sicher, daß die Ionenwanderung bereits begonnen haben muß, ehe sich die Veränderung des Kristallgefüges durch das relativ grobe Mittel des Rührversuches bemerkbar macht. Empfindlichere Methoden werden ein Einsetzen der Ionenwanderung schon bei tieferen Temperaturen

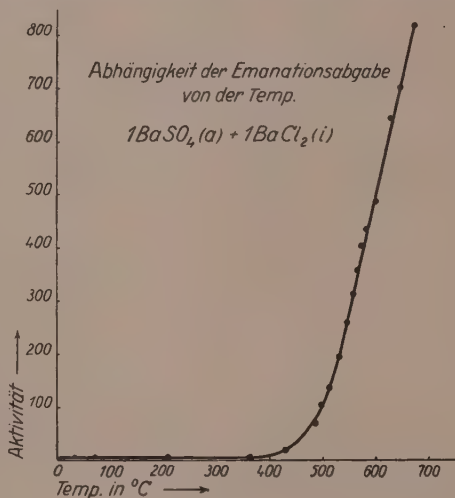


Abb. 2.

¹⁾ G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. **157** (1926) 324.

²⁾ G. TAMMANN und Q. MANSURI, Z. anorg. allg. Chem. **126** (1923) 119.

als der nach TAMMANN zu erwartenden anzeigen. Daraus dürften sich die von uns bereits bei relativ tiefen Temperaturen gefundenen Diffusionswerte erklären. Für diese Deutung sprechen auch Beobachtungen, die nach der Emaniermethode von O. HAHN¹⁾ gemacht wurden.

Abb. 2 zeigt den Verlauf der Emanationsabgabe mit der Temperatur bei einem zunächst in der üblichen Weise gepreßten und wieder zerriebenen Gemisch von $1 \text{ BaSO}_4(a) + 1 \text{ BaCl}_2(i)$. Wie man sieht, steigt die Abgabe der Emanation etwa in dem Gebiet von 400° bis 500° C kräftig an, in einem Temperaturgebiet also, in dem auch die Diffusion deutlich bemerkbar wird.

b) Die Temperaturfunktion der Diffusion.

Abb. 3 stellt den Anstieg der Diffusion mit der Temperatur für die Systeme $\text{BaSO}_4(a) \rightarrow \text{BaCl}_2(i)$ und $\text{BaCl}_2(a) \rightarrow \text{BaSO}_4(i)$ dar. Die

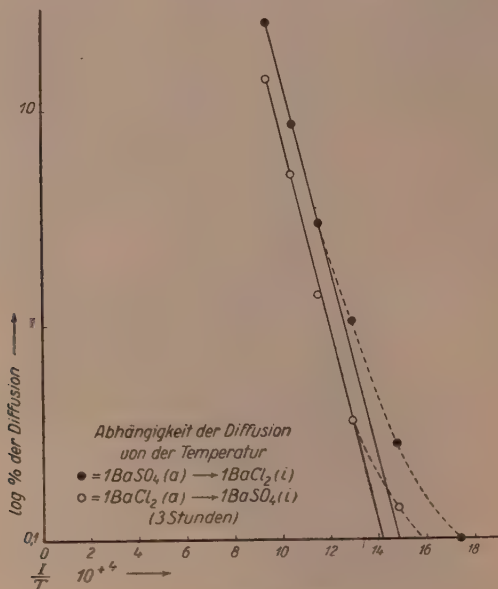


Abb. 3.

aktiven Bestandteile waren hergestellt, indem aus einer ThX -haltigen Bariumchloridlösung je zur Hälfte Bariumsulfat und Bariumchlorid ausgefällt wurde. Die Pastillen beider Reihen befanden sich

¹⁾ Z. B.: O. HAHN und V. SENFTNER, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 194.

bei der Erhitzung gemeinsam in einem Platinröhrchen. Es wurde nur bis 800°C gemessen, um Einflüsse von eutektischen Schmelzen zu vermeiden (Schmelzpunkt des $\text{BaCl}_2 = 950^{\circ}\text{C}$).

Wie die Darstellung zeigt, genügt die vorliegende Funktion einem Exponentialausdruck. Das Abweichen der tiefsten Werte vom geraden Kurvenverlauf um wenige zehntel Prozent tritt nicht immer auf. Es deutet vielleicht auf einen in Kristallen bei niederen Temperaturen oft vorhandenen, gegenüber dem Gleichgewicht zu großen Fehlorderungsgrad.

Bei gleichen Temperaturen sind allgemein die Diffusionswerte des Systems $\text{BaSO}_4(a) \rightarrow \text{BaCl}_2(i)$ größer als die des Systems: $\text{BaCl}_2(a) \rightarrow \text{BaSO}_4(i)$. Der Grund dürfte in folgendem liegen:

Wie für den Beginn, wird auch für den weiteren Verlauf der Diffusion mit der Temperatur der Platzwechsel im Bariumsulfat entscheidend sein. Zwar sind an der auftretenden Diffusion stets die Gitter beider Komponenten beteiligt. Ein Platzwechsel innerhalb des Bariumchlorids muß aber solange ohne Bedeutung bleiben, als gewissermaßen die Grenzen des Sulfats gesperrt sind. Ist z. B. das Bariumchlorid aktiviert, und ist die Temperatur des beginnenden Platzwechsels für das Sulfat erreicht, so wird der Austausch zunächst doch gering bleiben, weil sich die aus dem Chlorid kommenden Ionen in der „zähen“ äußersten Schicht des Sulfats stauen und sich nur langsam im Gitter des Sulfats verbreiten. Ist dagegen das Bariumsulfat aktiviert, so werden die in das Chlorid eindringenden Fremdionen in dem stärker aufgelockerten Chloridgitter verhältnismäßig schnell fortgeführt. Es bleibt also an der Grenzschicht ein stärkeres Konzentrationsgefälle erhalten. Die Diffusion wird, wie beobachtet, allgemein schneller fortschreiten, denn auch die Nachlieferung aus dem Innern des Sulfatkornes wird durch das in der Grenzzone entstehende Konzentrationsgefälle begünstigt.

Der vorliegende Diffusionsvorgang wird einem Gesetz der Form $D = A \cdot e^{-Q/RT}$ genügen.

Dann gilt für den Diffusionsstrom S , der in den erhaltenen Prozentwerten zum Ausdruck kommt:

$$S = c\sqrt{D}; \quad \log S = k - f \cdot Q \cdot 1/T \quad (c, k, f = \text{Konstante}).$$

Die Auflockerungswärme Q äußert sich in der Richtung der Geraden der Abb. 3. Es macht den Eindruck, daß Q für beide Diffusionsrichtungen ungefähr gleich groß ist, was zu erwarten war, da jedesmal die Auflockerung sowohl von Bariumsulfat wie von Barium-

chlorid in die Beziehung eingeht. Für eine Bestimmung von Q reicht die Genauigkeit der Methode nicht aus.

V. Abhängigkeit der Diffusion von der Zeit.

In Abb. 4 ist die beobachtete Abhängigkeit der Diffusion von der Zeit bei dem System $1 \text{ BaSO}_4(a) \rightarrow 1 \text{ BaCl}_2(i)$ aufgetragen. Sie

zeigt den erwarteten steilen Anstieg im Anfang und die allmähliche Abflachung mit fortschreitender Diffusion.

Für den Umsatz in Pulvern binärer Systeme, bei dem eine der Komponenten in großem Überschuß vorhanden ist, hat W. JANDER¹⁾ eine Beziehung zwischen dem prozentualen Umsatz und der Reaktionszeit aufgestellt. Unter der Voraussetzung, daß man für die Körner Kugelform annehmen kann, und daß es sich um Reaktionen ohne positive Wärmetönung handelt, findet er

$$k \cdot z = \left(1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}}\right)^2.$$

(z = Zeit, x = Prozentzahl).

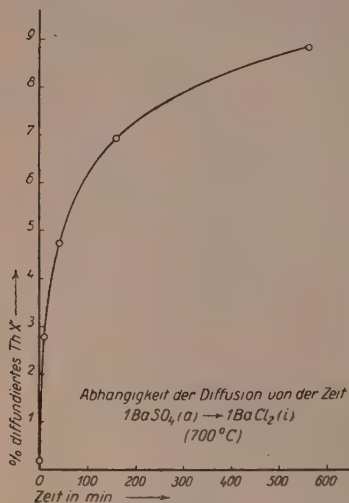


Abb. 4.

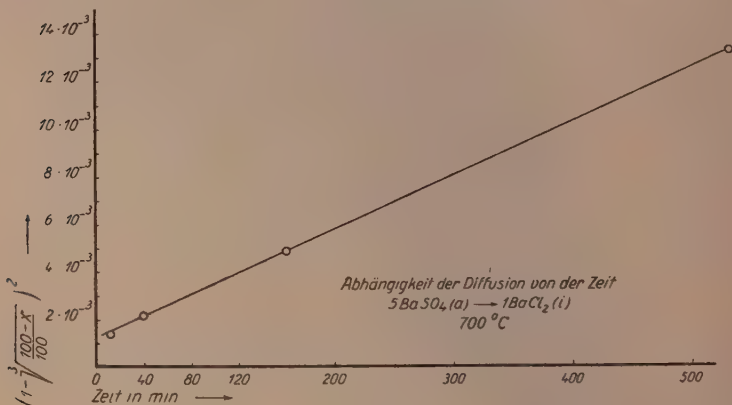


Abb. 5.

1) W. JANDER, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927) 8.

In Abb. 5 ist die entsprechende Beziehung für das System $5 \text{BaSO}_4(a) \rightarrow 1 \text{BaCl}_2(i)$ dargestellt. Die Diffusionsbeziehung entspricht also der von JANDER gefundenen, was zu erwarten war, da auch für den Reaktionsverlauf die Diffusion durch die Reaktionsschicht maßgebend ist.

VI. Einfluß von Oberflächenveränderungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit.

Im Abschnitt II ist der Einfluß untersucht worden, den eine durch wiederholtes Neupressen der Pastillen hervorgerufene Oberflächenveränderung der Kristalle auf einen eventuellen Aktivitätsübergang bei Zimmertemperatur hat. Falls der dort gefundene Effekt nicht nur vorgetäuscht ist, so muß man annehmen, daß bei der durch den hohen Druck bewirkten innigen Berührung zwischen dem aktivierten und dem inaktiven Bestandteil ein Austausch von Ionen an der Grenzfläche eintritt, ohne daß von einer eigentlichen Diffusion die Rede sein kann. Die durch Kristallbruch bei wiederholtem Neupressen entstehenden frischen Oberflächen geben dann zu einem gesteigerten Übergang an ThX Anlaß.

Unter erhöhter Temperatur müssen die gleichen Ursachen eine entsprechend verstärkte Diffusion bewirken. Dabei ist jedoch ein weiterer Effekt in der gleichen Richtung zu erwarten:

In Abschnitt IV b ist bereits dargestellt, wie sich bei dem System $\text{BaSO}_4(a) \rightarrow \text{BaCl}_2(i)$ durch Diffusion in der Randzone des Bariumsulfatkristalls eine Verarmung an ThX herausbilden muß, durch die mit fortschreitender Diffusion in der Zeiteinheit immer weniger aktive Substanz in das Gitter des Chlorids gelangt. Umgekehrt wird für das System $\text{BaCl}_2(a) \rightarrow \text{BaSO}_4(i)$ infolge der Eindiffusion des ThX in der Grenzschicht des Sulfatkornes eine Stauung auftreten, die das treibende Konzentrationsgefälle vermindert. In beiden Fällen sollte eine Zerstörung der „Diffusionskrusten“ durch Neupressen der Pastillen gleichfalls zu einer Beschleunigung des Diffusionsvorganges führen.

Der Einfluß wiederholter Neupressungen der Pastillen auf die Diffusionsgeschwindigkeit wurde an dem System $\text{BaSO}_4(a) \rightarrow \text{BaCl}_2(i)$ geprüft (Tabelle 5).

Die sechs Pastillen wurden gemeinsam in einem Platinröhrchen in einem Ofen auf 700°C erhitzt. Nach 5 Minuten wurde das Röhrchen herausgenommen, die beiden obersten Pastillen wurden zerrieben, neu gepreßt und mit den übrigen wieder in den Ofen eingeführt.

Tabelle 5. Einfluß von Oberflächenveränderungen auf die Diffusionsgeschwindigkeit ($1 \text{ BaSO}_4(a) \rightarrow 1 \text{ BaCl}_2(i)$, 700° C).

Zahl der Neupressungen	Gesamtdauer der Erhitzung in Minuten	Diffusion in Prozent der Gesamtaktivität		
		1.	2.	im Durchschnitt
—	25	3·21	3·13	3·17
2	25	6·40	6·48	6·44
4	25	8·14	8·22	8·18

Nach weiteren 5 Minuten wurden die oberen vier Pastillen zerrieben und neugepreßt usw., so daß bei einer Erhitzungsdauer von insgesamt 25 Minuten je zwei Pastillen 0mal, 2mal und 4mal zerrieben und neugepreßt wurden.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Fortgang der Diffusion durch das Zerreiben und Neupressen kräftig gefördert wird. Eine Entscheidung darüber, ob die Verstärkung des Diffusionseffektes mehr auf die Bildung neuer Kristallbruchflächen oder mehr auf die Abschleifung von „Diffusionskrusten“ zurückzuführen ist, läßt sich indessen kaum treffen.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stets gezeigtes Interesse danke ich Herrn Prof. O. HAHN herzlich.

Ultrarotuntersuchungen über Wasserstoffbrücken^{1) 2)}.

Von

Herbert Hoyer.

(Mit 14 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 31. 1. 40.)

Der Aufbau einer Apparatur für Messungen im kurzwelligen, nicht photographierbaren Ultrarot wird beschrieben.

Zur Ermittlung der Lage der ersten Oberschwingung der Valenzschwingung von Hydroxylgruppen, die an der Bildung von Wasserstoffbrücken beteiligt sind, wurden die Absorptionsspektren von *o*-Nitrophenol, Salicylsäuremethylester und Salicylsäureäthylester sowie die der entsprechenden in der Hydroxylgruppe schweren Verbindungen, die durch Austausch der Hydroxylwasserstoffatome mit D_2O hergestellt worden waren, im Gebiet von etwa $1.3\ \mu$ bis $2.7\ \mu$ aufgenommen. Dabei wurden für die schweren Moleküle Banden gefunden, deren Maxima an folgenden Stellen liegen:

<i>o</i> -Nitrophenol:	$1.69\ \mu$, $2.19\ \mu$, $2.31\ \mu$, $2.43\ \mu$, $2.59\ \mu$.
Salicylsäuremethylester:	$1.69\ \mu$, $2.15\ \mu$, $2.25\ \mu$, $2.41\ \mu$, $2.47\ \mu$, $2.57\ \mu$.
Salicylsäureäthylester:	$1.69\ \mu$, $2.15\ \mu$, $2.27\ \mu$, $2.41\ \mu$, $2.45\ \mu$, $2.55\ \mu$.

Die Differenzen der Extinktion zwischen den *OH*- und *OD*-haltigen Molekülen wurden in diesem Gebiet experimentell gesondert bestimmt, wobei die erste Oberschwingung der Wasserstoffbindung, auf deren angebliches Fehlen in den Spektren theoretische Schlüsse über die Natur der Wasserstoffbindung gegründet worden waren, ermittelt werden konnte. Sie liegt bei $1.65\ \mu$. Außerdem wurden zwei Kombinationsschwingungen der Hydroxylgruppe des *o*-Nitrophenols (bei $2.27\ \mu$ und $2.55\ \mu$) und des Salicylsäuremethylesters (bei $2.21\ \mu$ und $2.51\ \mu$) gefunden.

Einleitung.

Historisches.

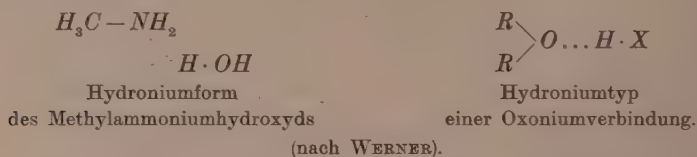
Seit den Arbeiten von ALFRED WERNER³⁾, in denen die Vorstellung von der koordinativen Bindung von Wasserstoffatomen entwickelt wurde, ist die Auffassung von einer speziellen Bindungsweise des Wasserstoffes immer wieder zur Deutung der Eigenschaften gewisser wasserstoffhaltiger Verbindungen herangezogen worden. Diese besondere Bindungsart, für die im folgenden Beispiele gezeigt werden, wird in der Literatur mit Namen wie „koordinative Bindung“, „Wasserstoffbindung“, „Wasserstoffbrücke“, „Chelation“ belegt.

¹⁾ D 15. ²⁾ Siehe auch HOYER und FÖRSTER, Naturwiss. **26** (1938) 774.

³⁾ A. WERNER, Liebigs Ann. Chem. **322** (1902) 261.

Die Verwendung der koordinativen Zweizähligkeit von Wasserstoff zur Erklärung der Eigenschaften chemischer Substanzen soll an Hand eines kurzen historischen Überblickes verfolgt werden.

Wie bereits erwähnt wurde, hat ALFRED WERNER als erster die koordinative Bindung des Wasserstoffes zur Beschreibung der Eigenschaften gewisser Substanzen eingeführt und z. B. zur Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in den „Hydroniumbasen“ und den dem Typ der „Hydroniumbasen“ entsprechenden Oxoniumverbindungen benutzt:



PFEIFFER¹⁾ stellte bei seinen systematischen Studien über die Additionsprodukte zwischen Verbindungen mit einer Carbonylgruppe wie Aldehyden, Ketonen, Säuren, Estern, Amiden und Metallchloriden oder Säuren die analoge Wirkung der vom Metallatom und vom Wasserstoffatom ausgehenden Nebervalenz beim Zustandekommen der Additionsverbindung heraus, wie sie in folgenden Formeln symbolisiert ist:



MOORE und WINMILL²⁾ akzeptierten im Jahre 1912 auf Grund ihrer Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Aminen in wässriger Lösung die WERNERSchen Auffassungen über Ammoniak und die primären, sekundären und tertiären Ammoniumbasen, jedoch nicht die über die quarternären.

Die Annahme, daß ein Wasserstoffatom unter geeigneten Umständen auch innerkomplex gebunden sein kann, wurde von PFEIFFER³⁾ im Jahre 1913 ausgesprochen, der beim Studium der Zinnkomplexsalze und der Pyridinsalze von 1-Oxyanthrachinon und verwandten Körpern zur Auffassung kam, „daß das Wasserstoffatom des *o*-Hydroxyls koordinativ an ein Carbonylsauerstoffatom gebunden

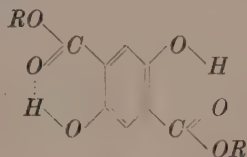
¹⁾ PFEIFFER, Liebigs Ann. Chem. **376** (1910) 285; **383** (1911) 92. ²⁾ MOORE und WINMILL, J. chem. Soc. London **101** (1912) 1635. ³⁾ PFEIFFER, Liebigs Ann. Chem. **398** (1913) 137.

ist (innere Komplexsalzbildung) und dadurch in seiner Additions-
kraft für Amine und Metallhydroxyde geschwächt wird“.



Wie PFEIFFER so deutete auch REDDELIEN¹⁾ die Anlagerung von
Säuren an $>CO$, $>C=N-$ und $-N=N-$ Gruppen im Sinne
der WERNERSchen Koordinationstheorie.

HANTZSCH²⁾ diskutierte im Jahre 1915 Formeln des Succinylo-
bernsteinsäureesters und des Dioxyterephthalsäureesters in denen
Ringe vorhanden sind, die durch innermolekular komplex gebundene
Wasserstoffatome geschlossen werden, wie folgendes Beispiel zeigt:



Im Jahre 1919 versuchte HUGGINS³⁾ die WERNERSchen Koordina-
tionsverbindungen auf Grund der LEWISSchen Atomtheorie zu ver-
stehen und diskutierte in diesem Zusammenhang die Möglichkeit,
daß ein Wasserstoffkern zwei hinreichend elektronegative Atome
zusammenhalten könne, und brauchte dafür folgendes Bild:



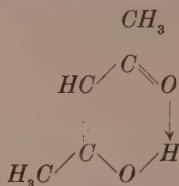
in dem je zwei Punkte ein Elektronenpaar darstellen sollen. Er
postulierte „hydrogen bridges“, z. B. zwischen den Sauerstoffatomen
von Oxysäuren und zwischen den Fluoratomen in den assoziierten
Fluorwasserstoffmolekülen.

Die gleiche Vorstellung erörterten im Jahre 1920 LATIMER und
RODEBUSH⁴⁾ unter dem Namen „hydrogen bond“, um die Assoziation

¹⁾ REDDELIEN, J. prakt. Chem. **91** (1915) 213. ²⁾ HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. **48** (1915) 772, 797. ³⁾ HUGGINS, Undergraduate Thesis. University of California 1919. ⁴⁾ LATIMER und RODEBUSH, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 1419.

von Wasser und anderen Flüssigkeiten sowie die geringe Basizität von Ammoniumhydroxyd zu verstehen.

SIDGWICK¹⁾ hat sich in einer Reihe von Arbeiten etwa seit dem Jahre 1920 mit den Eigenschaften organischer Substanzen befaßt, die Nebenvalenzringe vom Typ der bei PFEIFFER und HANTZSCH beschriebenen haben. Als Beispiel sei das Acetylaceton genannt:



In der folgenden Zeit sind viele Arbeiten erschienen, die Material zur Diskussion der Wirkungen der „Nebenvalenz“ des Wasserstoffes beibringen, und zwar nicht nur auf Grund chemischer sondern auch auf Grund physikalischer Methoden. Sie sollen nicht im einzelnen genannt werden, sofern sie nicht die in dieser Arbeit diskutierten Fragen näher berühren.

Der Überblick über die ersten Arbeiten, die sich mit der „Nebenvalenz“²⁾ des Wasserstoffes befassen, zeigt, daß im Laufe der Zeit die Beispiele für „Wasserstoffbrücken“ vielfältiger und die Ansichten über ihre Natur schärfer formuliert worden sind, daß jedoch als Begründer der Vorstellung von der koordinativen Bindungsweise des Wasserstoffes ALFRED WERNER genannt werden muß.

Apparatur.

Die Natur des gestellten Problems (Untersuchung der Ultrarotspektren von Lösungen) machte hohes Auflösungsvermögen der Apparatur nicht unbedingt erforderlich. Als Spektrometer wurde daher ein einfaches Einprismeninstrument gewählt.

Die gesamte Anordnung der Apparatur ist schematisch in Abb. 1 dargestellt.

Als Lichtquelle fand ein NERNST-Stift der Glasco-Lampengesellschaft Verwendung. Die angelegte Spannung betrug etwa

¹⁾ SIDGWICK, J. chem. Soc. London **117** (1920) 396. ²⁾ Der Ausdruck „Nebenvalenz“ wird anderen, die mit speziellen physikalischen Vorstellungen verknüpft sind, vorgezogen, weil die Bedeutung verschiedener Effekte für die Wasserstoffbindung noch nicht sicher abgegrenzt werden kann (vgl. GILLETTE und SHERMAN, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1135).

100 Volt. Die Stromstärke wurde meist unter 1 A (~ 0.9 A) gehalten. Stromquelle war die Institutsbatterie für 160 Volt. Als Sicherung gegen allenfalls auftretende Spannungsschwankungen diente ein Eisenwasserstoffwiderstand (1 A, 15 bis 45 Volt). Parallel zum NERNST-Stift lag ein variabler Widerstand zur Variation der Stärke des den

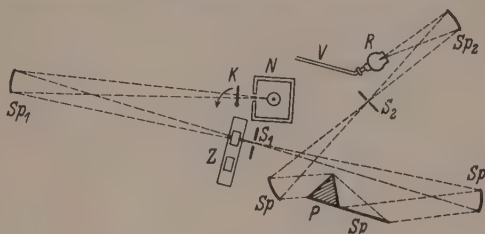


Abb. 1.

NERNST-Stift durchfließenden Stromes bei gleichzeitiger Beibehaltung der für den NERNST-Stift günstigsten Betriebsspannung. Die Konstanz der Stromstärke wurde mit einem Präzisionsamperemeter kontrolliert.

Die gesamte Schaltung ist aus Abb. 2 ersichtlich.

Der NERNST-Stift befand sich in einem doppelwandigen wasserdurchflossenen Kasten. Der Lichtstrahl, der aus einem Spalt austrat, konnte durch eine mittels einer Schnur bewegbaren Metallklappe unterbrochen werden. Die Spiegel Sp_1 und Sp_2 hatten HOCHHEIM-Verspiegelung. Der Durchmesser des Spiegels Sp_1 betrug 100 mm, seine Brennweite 35 cm. Die entsprechenden Daten für den Spiegel Sp_2 sind 60 mm und 25 cm.

Die zur Bestimmung der Absorptionsspektren angewandte Methode bestand im Vergleich der Energie, die eine leere oder mit Lösungsmittel gefüllte Küvette jeweils bei einer bestimmten Wellenlänge durchließ mit derjenigen Energie, die eine genau gleiche jedoch mit einer reinen Substanz oder einer Lösung gefüllte Küvette passierte. Die Küvetten wurden nacheinander in den Strahlengang gebracht, ohne daß an der Wellenlängeneinstellung inzwischen etwas geändert wurde. Diese Methode hat den Vorteil, daß die Änderung der Energie, die das Meßinstrument anzeigt, nach Ausschaltung gewisser Fehlermöglichkeiten keine andere Ursache als die verschiedene

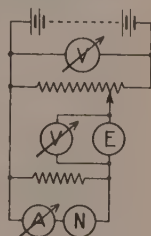


Abb. 2.

Absorption der in den Küvetten enthaltenen Substanzen hat. Verfährt man dagegen so, daß man zuerst die Absorption der leeren Küvette in einem gewissen Spektralbereich und dann die der gefüllten Küvette in dem gleichen Gebiet bestimmt, so besteht die Gefahr, daß man nicht streng zusammengehörige Ausschläge des Meßinstruments vergleicht, weil zwischen zwei unabhängigen Einstellungen der Spektrometertrommel eine kleine Wellenlängendifferenz bestehen kann. Das muß vor allem dann beachtet werden, wenn die Lichtenergie, deren Schwächung durch ein absorbierendes Medium bestimmt werden soll, sich mit der Wellenlänge stark ändert. Das ist aber bei den vorliegenden Untersuchungen aus verschiedenen Gründen der Fall.

Erstens wurde die Arbeit in einem Bereich (von etwa $1\ \mu$ bis $3\ \mu$) ausgeführt, in dem die vom NERNST-Stift gelieferte Energie stark wellenlängenabhängig ist.

Zweitens würde in der Gegend von $3\ \mu$ selbst bei Wellenlängenunabhängigkeit der Strahlungsenergie durch die starke Variation des Absorptionskoeffizienten von Quarz in diesem Gebiet beim Arbeiten mit Quarzprisma eine starke Änderung der Energie mit der Frequenz bedingt.

Drittens wird eine schnelle Variation der Energie mit der Wellenlänge bei der später erläuterten Methode der Differenzmessungen durch das Auftreten starker Absorptionsbanden in der deuteriumhaltigen Vergleichssubstanz hervorgerufen.

Zu dem Zweck, die Küvetten abwechselnd in den Weg des Lichtes zu bringen, wurde eine Schwenkeinrichtung konstruiert, die im wesentlichen aus einem dreieckigen Holzkörper besteht, der durch zwei horizontal liegende Spitzen an einer Ecke drehbar festgehalten wird. Dieser Holzkörper trägt die Küvetten. Durch die Lagerung zwischen Spitzen wird eine sonst mit einfachen Mitteln nicht zu erreichende Sicherheit der Bewegung gewährleistet. Durch verstellbare Anschläge wird in jeder der beiden Drehrichtungen der Küvettenträger an einer durch die jeweilige Einstellung eindeutig bestimmten Stelle angehalten. Vier Fußschrauben, auf denen die ganze Einrichtung ruht, gestatten, die Zellen in die richtige Höhe in bezug auf den Spektrometerspalt zu bringen. Der Küvettenträger kann durch Schnurzüge vom Platz des Beobachters aus bewegt werden. An den Schnurenden hängen Gewichte, die ein Zurückfallen des

Zellenträgers aus der durch die Anschläge festgelegten Stellung unmöglich machen. Die zu den Absorptionszellen gehörigen Grundplatten sind mit dem beweglichen, dreieckigen Holzkörper durch Scharniere verbunden, und sie können um die waagerechte Achse, die das Scharniergelenk darstellt, durch je eine Stellschraube bewegt werden.

Wenn man in den Strahlengang eine Absorptionszelle hineinbringt, so erfährt die auf das Empfangsinstrument fallende Energie eine Variation, die von verschiedenen Ursachen herrühren kann; und zwar können Energieänderungen entstehen durch Absorption, Reflexion und durch Veränderung der Abbildungsverhältnisse.

Der bei der Aufnahme der Absorptionsspektren störende Einfluß der Reflexion und der Veränderung der Abbildungsverhältnisse,



wurde experimentell weitgehend ausgeschaltet. Die Bedeutung der Reflexionsverluste, die an den Zellenfenstern eintreten, wurde dadurch sehr herabgedrückt, daß zwei Küvetten miteinander verglichen wurden, von denen eine mit dem Lösungsmittel und die andere mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz gefüllt war. Die Küvetten müssen dabei von völlig gleicher Beschaffenheit sein und bei der Messung genau die gleiche Neigung zum Strahlengang einnehmen. Diesen Erfordernissen wurde bei der Konstruktion der Küvetten und bei ihrer Aufstellung Rechnung getragen, indem eine möglichst gute Parallelität der vier Fenster der beiden Küvetten angestrebt wurde.

Die Photographie zeigt die Küvetten. Die Zwischenstücke aus Glas haben einen Durchmesser von 30 mm, 3 mm Wandstärke und eine Länge von 40 mm bzw. 10 mm. Der Einfüllstutzen mit

Schliffklappe soll einesteils das Leeren und Füllen erleichtern, anderen-teils eine gewisse Flüssigkeitsmenge aufnehmen, um Verluste auszugleichen, so daß das Auftreten von Luftblasen im eigentlichen Küvettenkörper vermieden werden kann. Die Mittelstücke haben geschliffene und polierte Auflageflächen. Bei den 4-cm-Küvetten beträgt der Parallelfehler zwischen diesen Flächen $\frac{1}{100}$ mm. Das entspricht einem Winkelfehler von etwa 1'. Der Winkelfehler bei den 1-cm-Küvetten ist von der Größe 3'' bis 5''. Die Zellenfenster bestehen aus planparallelen Platten aus schlieren- und doppelbrechungs-freiem geschmolzenem Quarz mit Keilfehlern bis zu 5''. Sie sind 1 mm stark und haben einen Durchmesser von 30 mm. Die Quarz-scheiben werden auf die Glaskörper durch zwei Messingplatten, die von zwei Schrauben miteinander verbunden werden, aufgepreßt. Zwischen Messing und Quarz liegt auf jeder Seite ein Kunststoffring, damit die Quarzfenster nicht verletzt werden. Auf diese Kunststoff-ringe drücken je sechs feine Schräubchen, die eine gleichmäßige Druckverteilung über die gesamte Berührungsfläche zwischen Glas und Quarz ermöglichen. Die aus den beschriebenen Teilen bestehende eigentliche Küvette sitzt auf einer Metallgrundplatte. Sie ist um einen Zapfen, an dem sie durch eine Rändelmutter festgehalten wird, drehbar. Die gewünschte Stellung wird durch eine mit der Grund-platte verbundene Feder und eine Einstellschraube erreicht, die beide an dem Messingstab angreifen, der in die Metallteile der Küvette ein-geschraubt ist.

Die Beweglichkeit der Küvetten auf den Grundplatten und die Drehbarkeit dieser Platten selbst ermöglicht jede beliebige Einstellung der Küvetten im Strahlengang.

Die Justierung der Zellen geschah in folgender Weise: Die Küvetten, die auf dem schwenkbaren Holzkörper befestigt waren, wurden durch Ziehen an den Schnuren abwechselnd an den gleichen Ort vor dem Spektrometerspalt gebracht, was sich durch geeignete Einstellung der Anschläge der Schwenkeinrichtung erreichen läßt. Auf das Bild eines Kreuzes, das durch Reflexion am Fenster einer in der beschriebenen Stellung befindlichen Küvette entstanden war, wurde ein Fernrohr scharf eingestellt und nach Auswechseln der Küvetten durch Bewegen des schwenkbaren Holzkörpers die zwei Stellschrauben gedreht, bis das Bild wieder an seine alte Stelle im Gesichtsfeld des Fernrohres gerückt war. Auf diese Weise konnte Parallelität der beiden Küvetten erreicht werden.

Als Spektrometer wurde das von CARL LEISS¹⁾ beschriebene Instrument benutzt. Es ist mit WADSWORTH-Spiegel ausgerüstet. Die Spektren wurden unter Verwendung eines Quarzprismas aufgenommen, das mit Hilfe der Linien der Quecksilberlampe justiert worden war. Die Ablesung der Trommelstellung während der Messungen erfolgte mit einem Fernrohr.

Für die Dispersionskurve wurden einige Werte aus dem Brechungsexponenten für Quarz berechnet, die anderen aus einer Dispersionstabelle übernommen.

Als Empfangsinstrument diente das Radiometer nach HETTNER²⁾. Das Instrument war in einem Kasten aus Isoliermaterial aufgestellt, der sich an den Austrittsspalt des Spektrometers direkt anschloß und eine Anzahl Metallblenden enthielt.

Vor der Aufnahme von Absorptionsspektren fand ein mehrmaliger Vergleich der Durchlässigkeit der leeren Zellen bei verschiedenen Wellenlängen statt. Dabei zeigte sich, daß die Unterschiede zwischen den Zellen etwa 2% ausmachten. Die Ausschläge waren meist innerhalb eines Bereiches von weniger als 1% reproduzierbar.

Die Nachprüfung der Eichung für das Quarzprisma, mit dem alle Untersuchungen durchgeführt wurden, konnte durch die Aufnahme einer Anzahl bereits bekannter Spektren geschehen. Als Substanzen für diesen Zweck dienten Benzol, Hexan, Salicylaldehyd, Acetylaceton und Salicylsäuremethylester. Die Richtigkeit der Eichung ergab sich vor allem beim Vergleich der in der Literatur gemachten Angaben über die Lage der scharfen Maxima, die von der ersten Oberschwingung der *CH*-Valenzschwingung herrühren, mit den an der Eichkurve abgelesenen Wellenlängenwerten, bei denen diese Maxima beobachtet wurden. Z. B. wurde eine scharfe Bande im Benzol an der Stelle $1'69\ \mu$ gefunden. SCHAEFER und MATOSSI geben in ihrem Buch „Das ultrarote Spektrum“ (S. 272) für die Lage des Bandenmaximums den Wert $1'688\ \mu$ an. Das Benzolspektrum wurde in diesem Gebiet im Laufe der Untersuchung noch mehrfach durchgemessen, um die Prismenstellung zu kontrollieren.

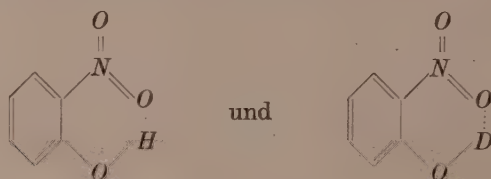
¹⁾ C. LEISS, Z. Physik **39** (1926) 465.
(1928) 499.

²⁾ HETTNER, Z. Physik **47**

Frühere Ultrarotarbeiten und Problemstellung.

ERRERA und MOLLET¹⁾ und HENDRICKS, WULF, HILBERT und LIDDEL²⁾ haben an vielen Beispielen gezeigt, daß Substanzen, von denen man aus chemischen Gründen annimmt, daß sie eine Wasserstoffbindung enthalten, die charakteristische Absorption bei 1.5μ , die von der ersten Oberschwingung der Valenzschwingung der Hydroxylgruppe herrührt, nicht haben.

BUSWELL, DEITZ und RODEBUSH³⁾ haben Substanzen mit inneren Wasserstoffbrücken im Gebiet der Hydroxylgrundschwingung untersucht und durch Vergleich der Spektren von



die Lage der Grundschwingung der Hydroxylgruppe ermittelt. Sie stellten fest, daß sie nicht bei etwa 2.7μ liegt, wie z. B. für Alkoholdampf gefunden wurde, sondern daß sie nach 3μ verschoben ist. Sie konnten auch die Grundbande der OD-Valenzschwingung beobachten, die bei etwa 4.1μ liegt, also gegenüber der entsprechenden OH-Absorption um den Faktor $\sim 1/2$ verschoben ist, was zu erwarten war. BUSWELL, DEITZ und RODEBUSH haben schließlich beim Vergleich der Absorptionsspektren von Alkoholen von verschiedener Konzentration in Tetrachlorkohlenstoff gefunden, daß die Lage der Hydroxylbande von Alkoholen konzentrationsabhängig ist, und zwar hat reiner flüssiger Äthylalkohol eine sehr starke Absorption bei 3400 cm^{-1} , die auf Moleküle zurückgeführt wird, welche intolge Wasserstoffbindung assoziiert sind, während sehr verdünnte Lösungen diese Bande nicht zeigen, dafür aber eine bei 3700 cm^{-1} liegende schwächere Absorption haben, von der man annimmt, daß sie den nichtassoziierten Molekülen zugehört. Über gleiche Befunde in bezug auf Alkohole wurde auch von anderen berichtet.

¹⁾ ERRERA und MOLLET, J. Physique Radium (VII) **6** (1935) 281. ²⁾ HENDRICKS, WULF, HILBERT und LIDDEL, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 548.
³⁾ BUSWELL, DEITZ und RODEBUSH, J. chem. Physics **5** (1937) 501.

Seit den Arbeiten von ERRERA und MOLLET¹⁾ und von HILBERT, WULF, HENDRICKS und LIDDEL²⁾ wird das Fehlen der Absorption bei 1.5μ als Kriterium für innere Wasserstoffbrücken angesehen. In der Literatur sind an mehreren Stellen Vermutungen über die Gründe für das Nichtauftreten dieser Absorption geäußert worden. So sagen z. B. BUSWELL, DEITZ und RODEBUSH³⁾: „Das Fehlen der Oberschwingung ist vielleicht nicht überraschend. Die Energie, die nötig ist, um die erste Oberschwingung anzuregen, ist viel größer als die, welche zur Dissoziation der Wasserstoffbindung notwendig ist, und eine diffuse Absorption würde der Feststellung leicht entgehen.“ ERRERA und SACK⁴⁾ vermuten, daß die Potentialmulde der OH-Bindung symmetrischer wird, wenn das Hydroxylwasserstoffatom eine Wasserstoffbindung eingeht. Sie sehen das als den Grund für das Fehlen von Obertönen an. Auch GORDY⁵⁾ äußert eine ähnliche Ansicht.

Da nun die zitierten Ansichten für die Diskussion der Natur der Wasserstoffbindung zweifellos sehr wichtig sind, schien es notwendig, die Frage nach der Existenz der ersten Oberschwingung der Valenzschwingung von Hydroxylgruppen, die sich in Wasserstoffbindung befinden, genauer zu prüfen. Dabei wurde so vorgegangen, daß die Spektren von Stoffen, die eine innere Wasserstoffbindung enthalten, nämlich von *o*-Nitrophenol, Salicylsäuremethylester und Salicylsäureäthylester verglichen wurden mit denjenigen Spektren der gleichen Stoffe, die man erhält, wenn man das leichte Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe jeweils durch sein schwereres Isotop (*D*) ersetzt hat.

Über einen Teil der Ergebnisse dieses Vergleiches ist von HOYER und FÖRSTER⁶⁾ bereits berichtet worden.

Präparation der Substanzen.

Ausgangsprodukte waren Handelspräparate, die durch Umkristallisieren oder Destillation noch einmal gereinigt wurden und dann in Benzollösung in einem kleinen Scheidetrichter mit schwerem Wasser geschüttelt wurden, um das leichte Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch *D* zu ersetzen. Nach einer gewissen Zeit wurde das Austauschwasser von der Lösung abgetrennt und neues schweres

¹⁾ ERRERA und MOLLET, *J. Physique Radium* (VII) **6** (1935) 281. ²⁾ HILBERT, WULF, HENDRICKS und LIDDEL, *J. Amer. chem. Soc.* **58** (1936) 548. ³⁾ BUSWELL, DEITZ und RODEBUSH, *J. chem. Physics* **5** (1936) 504. ⁴⁾ ERRERA und SACK, *Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 728. ⁵⁾ GORDY, *J. chem. Physics* **7** (1939) 168. ⁶⁾ HOYER und FÖRSTER, *Naturwiss.* **26** (1938) 774.

Wasser in den Scheidetrichter gefüllt. Das als Lösungsmittel dienende Benzol war ein thiophenfreies Präparat, das vor der Verwendung mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert worden war. Es wurde nach Beendigung der Austauschversuche mit dem restlichen Wasser von den Substanzen durch Destillation im Ölpumpenvakuum unter Ausschluß von Wasserdämpfen getrennt. Der Umweg über die Benzol-lösung beim Austausch wurde gewählt, weil sich wegen ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse und wegen der relativ großen Menge von Substanz deren Hydroxylwasserstoff schwer gemacht werden sollte, beim Arbeiten ohne Lösungsmittel Schwierigkeiten ergeben haben würden.

***o*-Nitrophenol.**

Das *o*-Nitrophenol (Schering-Kahlbaum, pro analysi) wurde zunächst aus thiophenfreiem, frisch destilliertem Benzol umkristallisiert, 4.5 g davon in 25 cm³ Benzol gelöst und mit schwerem Wasser geschüttelt, und zwar zweimal mit je 1 cm³ $\frac{1}{2}$ Stunde, dann mit 0.6 cm³ $\frac{1}{2}$ Stunde und schließlich mit 0.6 cm³ 21 Stunden lang. Unter diesen Bedingungen erfolgt erfahrungsgemäß kein Austausch der Kernwasserstoffatome. MASAO KOIZUMI und TOSHIZO TITANI¹⁾ haben die Austauschreaktion zwischen schwerem Wasser und *o*-Nitrophenol untersucht. Aus ihrer Arbeit geht hervor, daß bei Zimmertemperatur in den Zeiten, während der *o*-Nitrophenol mit schwerem Wasser in Berührung war, tatsächlich kein merklicher Austausch der Kernwasserstoffatome erfolgt.

Salicylsäureäthylester.

Der Ester (Schering-Kahlbaum D.A.B. 6) wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Von der bei 233° und 743 mm *Hg* übergehenden Fraktion wurden 5 cm³ in 20 cm³ Benzol gelöst und mit schwerem Wasser geschüttelt, und zwar

mit 0.5 cm ³ D ₂ O	1 Stunde
„ 0.5 „	55 Minuten
„ 0.5 „	65 Minuten
„ 0.5 „	17 Stunden
„ 0.5 „	1 Stunde
„ 1.0 „	1 Stunde
„ 1.0 „	16 Stunden.

¹⁾ M. KOIZUMI und T. TITANI, Bull. chem. Soc. Japan **13** (1938) 318.

Salicylsäuremethylester.

Der Ester (Schering-Kahlbaum D.A.B. 6) wurde mit Chlorealcium getrocknet und destilliert. Von der bei 221.5° bis 222° bei einem Druck von 751 mm *Hg* übergehenden Fraktion wurden 5 cm³ in 20 cm³ Benzol gelöst und bei Zimmertemperatur mit schwerem Wasser geschüttelt, und zwar

mit 1	cm ³ D ₂ O	18	Stunden
„ 1	„	4 1/2	„
„ 0.5	„	15	„
„ 0.5	„	6	„
„ 0.5	„	20	„
„ 0.5	„	24	„

Erfahrungsgemäß tritt unter den gewählten Bedingungen nur Austausch mit dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ein.

Man kann auf Grund des angewendeten Austauschverfahrens abschätzen, daß der *H*-Gehalt der Hydroxylgruppen nach dem Austausch etwa 1% beträgt.

Für die Messungen wurden folgende Lösungen mit Tetrachlorkohlenstoff hergestellt, der mit Chlorealcium getrocknet und destilliert worden war:

o-Nitrophenol:

3.9145 g $C_6H_4NO_2OH$ in 30 cm³ CCl_4

3.9425 g $C_6H_4NO_2OD$ in 30 cm³ CCl_4 .

Salicylsäuremethylester:

2.4297 g $C_6H_4COOCH_3OH$ in 20 cm³ CCl_4

2.4429 g $C_6H_4COOCH_3OD$ in 20 cm³ CCl_4 .

Salicylsäureäthylester:

3.1252 g $C_6H_4COOC_2H_5OH$ in 25 cm³ CCl_4

3.1489 g $C_6H_4COOC_2H_5OD$ in 25 cm³ CCl_4 .

Für die Messungen im Gebiet von $\sim 2\mu$ bis $\sim 2.6\mu$ wurde die Lösung des Salicylsäuremethylesters durch Zusatz weiterer 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff verdünnt.

Die Lösungen von leichten und schweren Substanzen sind jeweils äquimolar.

Ausführung der Messungen und Darstellung der Ergebnisse.

Die Absorptionsspektren der eben beschriebenen Lösungen wurden so aufgenommen, daß jeweils eine der beiden auf der Schwenkeinrichtung stehenden Küvetten mit Lösung und die andere mit Lösungsmittel gefüllt wurde. Außerdem wurde die Differenz in der

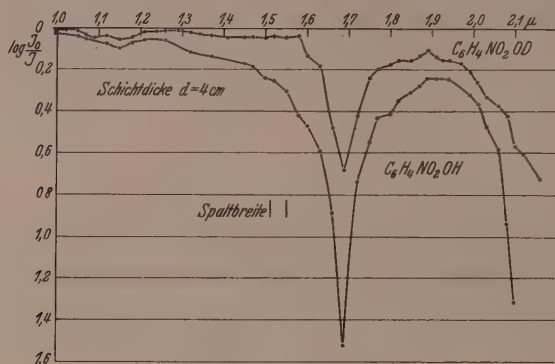


Abb. 3. o-Nitrophenol.

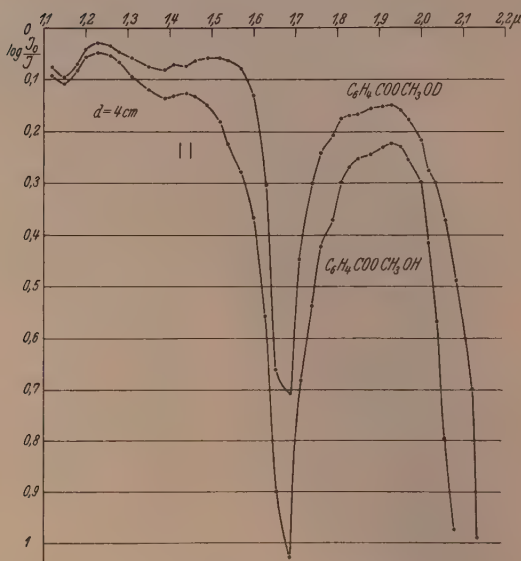


Abb. 4. Salicylsäuremethylester.

Extinktion, die zwischen der Lösung von deuteriumhaltiger und nicht-deuteriumhaltiger Substanz besteht, in allen drei Fällen dadurch experimentell direkt ermittelt, daß in die eine Küvette die Lösung der in der Hydroxylgruppe schweren Substanz gefüllt wurde und in die andere die Lösung der leichten Substanz. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Extinktionskurven niedergelegt.

Bemerkungen über die Eigenschaften der Absorptionskurven.

Beim Vergleich der gegen Tetrachlorkohlenstoff aufgenommenen Spektren ist zunächst festzustellen, daß im gesamten Gebiet von etwa $1.1\ \mu$ bis $2.7\ \mu$ die leichten Substanzen stärker absorbieren als die entsprechenden mit *D*-Atomen in den Hydroxylgruppen (siehe Abb. 3, 4, 5, 9, 10 und 11). Der Unterschied ist besonders stark in der Gegend von $1.7\ \mu$ und $2.3\ \mu$. Genauer bestimmt worden ist dieser Unterschied durch die bereits erwähnten Differenzmessungen (siehe Abb. 6, 7, 8, 12 und 13). Von diesen ist die Kurve für *o*-Nitrophenol (Abb. 6) am genauesten. Die zu ihrer Aufstellung nötigen Messungen wurden durch Vertauschen der in den Zellen befindlichen Lösungen von leichtem und schwerem *o*-Nitrophenol kontrolliert. Dabei ergaben sich die gleichen Werte. Bei den Messungen der Extinktionsdifferenz zwischen leichtem und schwerem Salicylsäureäthylester ist offenbar ein Stellungsfehler der Küvetten unterlaufen, der erst nach Beendigung der Messungen bemerkt wurde. Dadurch liegt die Kurve in Abb. 8 bei zu hohen Absorptionswerten. Der Verlauf der Kurve wird jedoch dadurch nicht beeinträchtigt.

Im Spektrum des leichten Salicylsäuremethylesters, das bereits von COBLENTZ¹⁾ und EICHMANN²⁾ beschrieben worden ist, findet COBLENTZ bei $2.17\ \mu$ eine Bande, während EICHMANN nur einen Knick seiner Absorptionskurve feststellen konnte. Die für diese Arbeit auf-

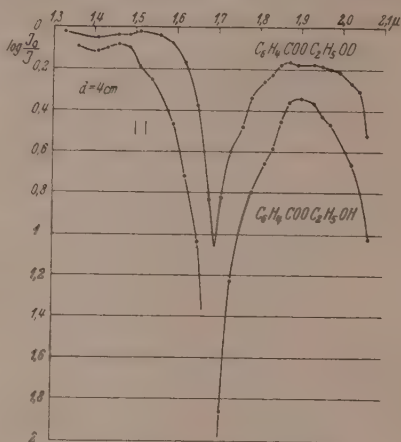


Abb. 5. Salicylsäureäthylester.

1) W. W. COBLENTZ, Investigations of infrared spectra. Washington 1905.

2) EICHMANN, Z. Physik 82 (1933) 461.

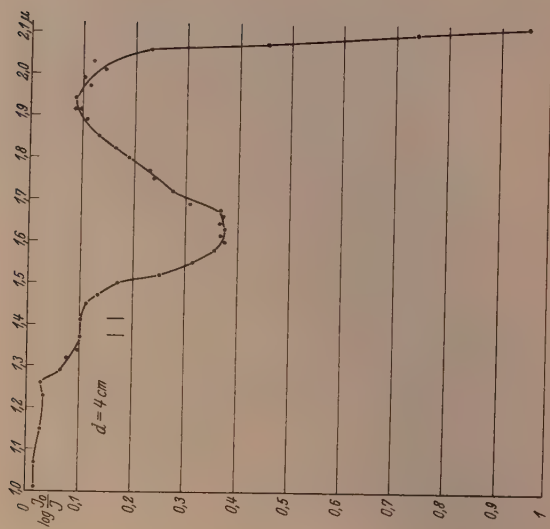


Abb. 6. o-Nitrophenol [Differenz].

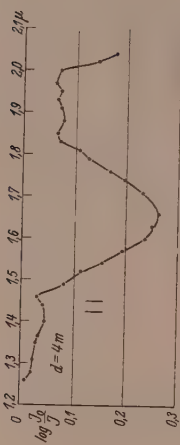


Abb. 7. Salicylsäuremethylester [Differenz].

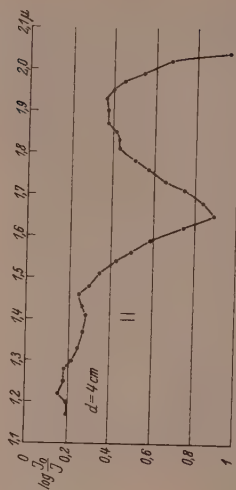


Abb. 8. Salicylsäureäthylester [Differenz].

genommene Absorptionskurve (Abb. 10) des Salicylsäuremethylesters ist in Übereinstimmung mit dem Befund von EICHMANN. Sie zeigt

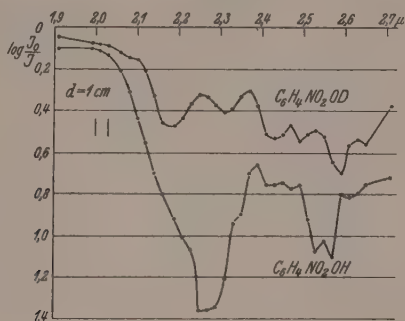


Abb. 9. o-Nitrophenol.

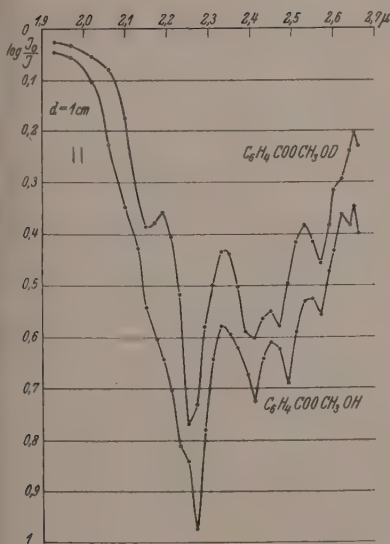


Abb. 10. Salicylsäuremethylester.

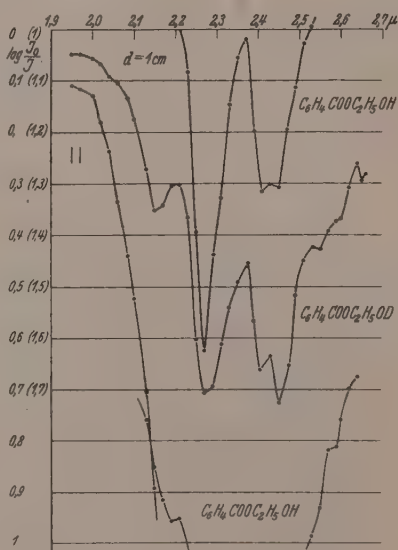


Abb. 11¹⁾. Salicylsäureäthylester.

nur einen Knick an der betreffenden Stelle. Das Spektrum des in der Hydroxylgruppe schweren Salicylsäuremethylesters weist dagegen an der gleichen Stelle (2.15μ) eine deutliche Bande auf (Abb. 10).

¹⁾ Jenseits von $\sim 2.1 \mu$ beträgt die Spaltbreite für $C_6H_4COOC_2H_5OH$ das 1.5fache des eingezeichneten Wertes.

Im Spektrum des leichten Salicylsäureäthylesters (Abb. 11) wurde eine schwache Bande bei $2'19\ \mu$ gefunden, die von SMITH und BOORD¹⁾ nicht erwähnt wird. Das Spektrum des schweren Salicylsäureäthylesters (Abb. 11) hat fast an der gleichen Stelle ($2'15\ \mu$) ebenfalls eine Bande, die sehr deutlich ist.

Das Spektrum des *o*-Nitrophenols scheint jenseits von $2\ \mu$ noch nicht bekannt zu sein. Es zeichnet sich durch sehr starke Absorptionsmaxima bei $2'27\ \mu$ und bei etwa $2'55\ \mu$ aus (Abb. 9).

Die drei leichten Stoffe (siehe Abb. 3, 4 und 5) zeigen in der Gegend von etwa $1'4\ \mu$ eine schwache Absorptionsbande. Da dies ungefähr das Gebiet ist, in dem die erste Oberschwingung der Hydroxylgruppe liegt, wenn der Hydroxylwasserstoff nicht an der Bildung

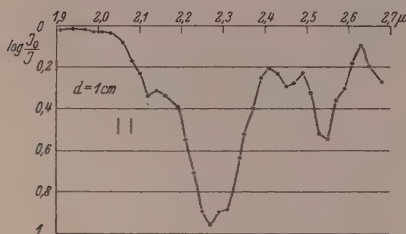


Abb. 12.

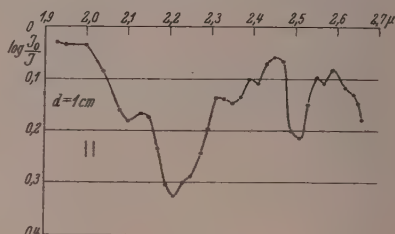
o-Nitrophenol (Differenz).

Abb. 13.

Salicylsäuremethylester (Differenz).

einer Wasserstoffbrücke beteiligt ist, könnte es sich bei dieser schwachen Absorption um die normale erste Oberschwingung der Hydroxylgruppe handeln. Vor allem mit Rücksicht auf die weitreichenden Konsequenzen einer solchen Auffassung soll nur die Möglichkeit dieser Zuordnung angedeutet werden. Wenn sie richtig ist, so bedeutet dies, daß die untersuchten Stoffe in einem Gleichgewicht zweier strukturverschiedener Formen existieren, von denen die eine eine Wasserstoffbrücke hat und die andere nicht.

Diskussion der Ergebnisse.

Der Ersatz eines Atoms durch ein Isotop verändert die Eigenschwingungen eines Moleküls in dem Maße, in dem dieses Atom an ihnen beteiligt ist. Schwingungen, die, wie es häufig vorkommt, fast völlig in einer oder mehreren gleichartigen Bindungen lokalisiert sind, werden durch Substitution in diesen Bindungen wesentlich ver-

¹⁾ SMITH und BOORD, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1512.

ändert. Ein Molekül, das neben einer *OH*- mehrere *CH*-Bindungen enthält, besitzt normalerweise Eigenschwingungen mit den Wellenzahlen von ungefähr 3700 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} , und zwar sind die Schwingungen der betreffenden Bindungen lokalisiert und können daher als *OH*- bzw. *CH*-Valenzschwingungen bezeichnet werden. Ersatz des Wasserstoffes der Hydroxylgruppe durch Deuterium bewirkt Verschwinden der *OH*-Absorption und Auftreten neuer Absorption bei 2600 cm^{-1} , die der *OD*-Gruppe zuzuordnen ist. Das Verhältnis beider Frequenzen (3700 cm^{-1} und 2600 cm^{-1}) beträgt ungefähr $\sqrt{2}$, wie es auch bei einem isolierten Hydroxylradikal wäre. Die *CH*-Schwingungen werden durch die Substitution in der *OH*-Gruppe praktisch nicht geändert. Dasselbe gilt aber auch für die anderen Eigenschwingungen des Moleküls, mit Ausnahme derjenigen, die mit einer Deformation des *ROH*-Winkels verbunden sind.

Den Änderungen der Grundfrequenzen entsprechen analoge Änderungen in den Frequenzen der Oberschwingungen und Kombinationschwingungen. Außer in den Frequenzen unterscheiden sich *OH*- und *OD*-Schwingungen noch dadurch, daß die Amplitude der letzteren in entsprechenden Quantenzuständen wesentlich geringer sind. Dies bedingt geringere Intensität entsprechender Absorptionsbanden, insbesondere im Bereich höherer Oberschwingungen.

Gemäß den vorstehenden Überlegungen sollten bei Deuteriumsubstitution in der Hydroxylgruppe die von den Grund- und Oberschwingungen herrührenden Absorptionsmaxima nicht auftreten und statt dessen neue bei etwa $\sqrt{2}$ jeder Wellenlänge erscheinen. Dies ist auch von BUSWELL, DEITZ und RODEBUSH¹⁾ bei der *OH*-Grundschwingung von *o*-Nitrophenol beobachtet worden, deren Lage ($3'0\text{ }\mu$) für eine Hydroxylgruppe charakteristisch ist, die an der Bildung einer Wasserstoffbrücke beteiligt ist. Bei den in der vorliegenden Arbeit an *o*-Nitrophenol, Salicylsäuremethylester und Salicylsäureäthylester vorgenommenen Messungen zeigt sich in dem für die erste Oberschwingung in Betracht kommenden Spektralbereich nur ein einziges Absorptionsmaximum bei $1'69\text{ }\mu$ (siehe Abb. 3, 4 und 5). Ein solches ist aber auch bei Kohlenwasserstoffen vorhanden und wird dem ersten Oberton der *CH*-Valenzschwingung zugeordnet. In der Tat zeigt sich, daß seine Lage bei Ersatz der *OH*- durch die *OD*-Gruppe nicht verändert wird. Es ist also wie schon HENDRICKS, WULF,

¹⁾ BUSWELL, DEITZ und RODEBUSH, J. chem. Physics 5 (1936) 504.

HILBERT und LIDDEL¹⁾ bemerkt haben, kein Absorptionsmaximum vorhanden, das dem ersten Oberton der *OH*-Valenzschwingung in solchen Verbindungen zuzuschreiben wäre. Andererseits zeigt sich aber beim genauen Vergleich der gefundenen Absorptionskurven, daß die Stärke der Absorption bei den *OH*-haltigen Verbindungen gerade in diesem Spektralgebiet wesentlich größer ist als die der entsprechenden *OD*-haltigen Verbindungen. Da ein Beitrag der *OD*-Gruppe zur Absorption der schweren Verbindung wegen der geringen Intensität höherer Oberschwingungen dieser Gruppe in dem betreffenden Spektralgebiet nicht anzunehmen ist, darf man den Unterschied beider Absorptionskurven als den Beitrag der *OH*-Gruppe zur Absorption der Moleküle auffassen. Offenbar ergibt die Anwesenheit dieser Gruppe zwar kein selbständiges Absorptionsmaximum an der Stelle des ersten Obertons, aber doch eine erhebliche Verstärkung der zufällig an der gleichen Stelle liegenden *CH*-Absorption. Unabhängig von jeder weitergehenden Deutung darf man die Stelle größter Verstärkung als ungefähre Lage des gesuchten ersten Obertons der *OH*-Valenzschwingung in diesen Verbindungen ansehen. Genauer als aus den Einzelmessungen ergibt sich diese aus der direkten Messung der Absorptionsdifferenz (siehe Abb. 6, 7 und 8) gleichmolarer Lösungen der leichten und der schweren Verbindungen. Es wurden breite Maxima gefunden, die bei etwa 1.65μ liegen. Die Lage der Maxima stimmt bei Berücksichtigung der möglichen Anharmonizitätskorrekturen mit der überein, die für den ersten Oberton der bei 3.0μ (*o*-Nitrophenol) beobachteten Grundschwingung zu erwarten ist.

Die beobachtete Überlagerung der *OH*- und *CH*-Oberschwingungsbanden läßt zwei weitgehend verschiedene Deutungsmöglichkeiten zu. Die nächstliegende Auffassung ist die, daß die beiden entsprechenden Anregungszustände unabhängig voneinander als *CH*- bzw. *OH*-Schwingungszustände (mit der Schwingungsquantenzahl 2) zu betrachten sind. Die durch die Differenzmessungen gefundene Absorptionskurve ist dann dem Übergang zu dem *OH*-Schwingungszustand zuzuordnen. Die Erklärung für den ungewöhnlich breiten Verlauf muß in diesem Falle in dem der Wasserstoffbindung eigentümlichen Bindungsmechanismus gesucht werden.

Die Tatsache, daß die durch die *OH*-Bindung bewirkte Absorptionsänderung gerade in den Bereich der *CH*-Schwingung fällt, läßt

¹⁾ HENDRICKS, WULF, HILBERT und LIDDEL, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 548.

aber auch eine andere Deutungsmöglichkeit zu. Es ist wegen der ungefähr gleichen Frequenzlage der ihnen zukommenden Absorptionsgebiete nämlich möglich, daß die zweiten Anregungszustände der *OH*- und der *CH*-Valenzschwingungen miteinander entartet sind, d. h. daß überhaupt kein Zustand existiert, der als wirklicher zweiter Anregungszustand der *OH*-Valenzschwingung aufzufassen wäre, dafür aber eine Reihe von Zuständen, mit denen eine gemeinsame Anregung der *OH*- und der *CH*-Bindungen verbunden ist. Die *OH*-Gruppe würde sich dann an einigen oder allen der *CH*-Oberschwingungen bei $1.7\ \mu$ beteiligen und so die von diesen bewirkte Absorption erhöhen. Die Breite der Absorption wäre hierdurch allein begründet und bedürfte keiner Erklärung durch die Eigenart der Wasserstoffbindung. Der Verlauf der Absorptionskurve gibt keine Möglichkeit zwischen den beiden verschiedenen Auffassungen zu unterscheiden. Im Sinne der ersten ist die Deutung des Maximums der Differenzkurven als *OH*-Oberschwingung evident, aber auch im Sinne der zweiten ist sie gerechtfertigt. Wenn auch die Individualität des *OH*-Schwingungszustandes nicht besteht, so sind doch seine Eigenschaften durch die Beteiligung an den *CH*-Schwingungszuständen erhalten und äußern sich in der verstärkten Absorption.

Von der entsprechenden *OD*-Schwingung in den deuteriumhaltigen Molekülen, deren Absorption bei etwa $2.3\ \mu$ liegen sollte, ist nichts zu bemerken (siehe Abb. 9, 10 und 11). In den Absorptionsbanden der schweren Verbindungen sind weder ausgeprägte Maxima vorhanden, die in den leichten Verbindungen fehlen, noch ist in dem fraglichen Spektralgebiet ihre Absorption höher. Daß die Absorption der ersten Oberschwingung der *OD*-Verbindungen nicht zu beobachten ist, ist wegen der zu erwartenden geringeren Intensität verständlich, zumal die sonstige Absorption in diesem Spektralgebiet stark ist. Im übrigen ist sogar von etwa $2.2\ \mu$ bis $2.6\ \mu$ die Absorption der leichten Verbindungen viel stärker als die der schweren.

Ganz analog wie in dem oben betrachteten kürzerwelligen Bereich deutet das auf Schwingungen hin, an denen die *OH*-Gruppe wesentlich beteiligt ist. Aus den Differenzmessungen ergeben sich starke Maxima bei folgenden Wellenlängen:

<i>o</i> -Nitrophenol:	$2.27\ \mu, 2.55\ \mu$
Salicylsäuremethylester:	$2.21\ \mu, 2.51\ \mu$

(siehe Abb. 12 und 13). Sie liegen zwischen den Werten für Grund- und erstem Oberton der *OH*-Valenzschwingung, entsprechen also

wahrscheinlich Kombinationsschwingungen mit irgendwelchen anderen Grundschwingungen des Moleküls. Auch sie sind nur durch den Vergleich der Messungen an leichten und schweren Verbindungen zu erkennen, da sie der Absorption anderer Gruppen im Molekül überlagert sind. Über die mögliche Art dieser Überlagerung gilt dasselbe, was bei der Behandlung der ersten Oberschwingung gesagt worden ist.

Die Arbeit wurde auf Anregung des Direktors des Instituts für physikalische Chemie der Universität Leipzig, Herrn Professor Dr. K. F. BONHOEFFER ausgeführt, dem ich für seine Unterstützung und sein stetes Interesse meinen herzlichen Dank aussprechen möchte. Weiterhin danke ich den Assistenten des Instituts, den Herren Dr. GEIB, Dr. REITZ und insbesondere Herrn Dr. FÖRSTER für ihren liebenswürdigen Beistand in allen Fragen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1

Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Die Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen.

Teil 1. Über ein neuartiges Spektralinterferometer-Verfahren zur Präzisionsbestimmung des Brechungsindex zwischen 1μ und $0.2\mu^1$).

Von

W. Geffcken und A. Kruis.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 4. 1. 40.)

Es wird ein Spektrograph mit einem RAYLEIGHschen Interferometer in einem Apparat so kombiniert, daß Interferometerkammern und Doppelspalt zwischen Spiegelkollimator und Prisma des Spektrographen sitzen. Jede einzelne Linie eines Linienspektrums wird dadurch in drei bis vier Interferenzstreifen aufgespalten, so daß mit einer einzigen Aufnahme der ganze Wellenbereich von 1 bis 0.2μ erfaßt werden kann. Die apparative Durchkonstruktion wird ausführlich beschrieben. Zur vollen Ausnutzung der hohen „interferometrischen“ Meßgenauigkeit ist der Einfluß eines unvermeidlichen Keilfehlers der Meßkammern streng zu berücksichtigen. Die Theorie und experimentelle Erfassung dieses Einflusses wird eingehend dargelegt, da sie für alle Brechungsindexmessungen mit dem RAYLEIGHschen Interferometer gilt.

A. Einleitung.

Das bisher zur Messung der Dispersion von Flüssigkeiten im Ultraviolett wohl ausschließlich angewandte Verfahren mißt die Ablenkung, welche das Bild eines Spaltes beim Durchlaufen des Lichtes durch ein mit der Versuchssubstanz gefülltes Hohlprisma erfährt. Die Apparatur gleicht weitgehend einem normalen Spektrographen. Unter Umständen wird die Ablenkung durch ein zusätzliches, aus einer konkaven und einer konvexen Zylinderlinse bestehendes Quarzprisma mit kontinuierlich veränderlichem Winkel kompensiert²⁾. Trotz der Einfachheit des Meßprinzips bereiten jedoch einwandfreie und genaue Brechungsindexbestimmungen große Schwierigkeiten. Als Gründe kommen in Betracht:

1. Die Genauigkeit, mit der sich Linienabstände auf der photographischen Platte bestimmen lassen, ist im allgemeinen nicht

¹⁾ Die technische Durchkonstruktion des beschriebenen Instruments sowie seine Herstellung erfolgte durch Herrn V. MACH, Kirchseeon bei München, dem wir für sein verständnisvolles Eingehen auf unsere Anregungen und die große Sorgfalt der Ausführung sehr verpflichtet sind. ²⁾ Vgl. z. B.: H. VOELLMY, Z. physik. Chem. **127** (1927) 305.

genügend groß, da merkliche Verschiebungen durch ungleichmäßige Schrumpfung der Schicht auftreten können.

2. Die selbst im günstigsten Fall nur angenäherte Achromasie der benutzten Linsensysteme im Ultraviolett bewirkt einmal eine Krümmung des Bildfeldes und läßt zum anderen gewisse Wellenlängenbereiche das Prisma als etwas konvergentes Büschel durchlaufen, wodurch Verlagerungen des Spaltbildes entstehen können. Wenn auch die Fehler nach 2. sich rechnerisch eliminieren lassen sollten, so ist es doch, wenn man die Ergebnisse der Messungen verschiedener Autoren vergleicht¹⁾, sehr fraglich, ob diese sicherlich recht komplizierten Berechnungen auch richtig durchgeführt wurden.

Da sich im Sichtbaren mit der Prismenmethode die hervorragende Genauigkeit von einigen Einheiten der 6. Dezimale erreichen läßt²⁾, so sollte dies auch im Ultravioletten möglich sein. Es gelingt auch wirklich, wenn man z. B. auf die gleichzeitige Aufnahme vieler Linien verzichtet und z. B. mit Hilfe eines Teilkreises das Prisma so einstellt, daß die auszumessende Linie nahe an der geeignet markierten optischen Achse liegt³⁾. Die Genauigkeit solcher Messungen wird bei gegebenem Prismenwinkel nur durch die Genauigkeit des Teilkreises beschränkt. Sehr hohe Genauigkeiten für die Dispersion sollten sich auch erzielen lassen, wenn man wie oben erwähnt, durch Kombination des Flüssigkeitsprismas mit einem Kieselglasprisma mit variablem brechenden Winkel ein Spektrum erzeugt, welches unmittelbar über einem festen Vergleichsspektrum abgebildet wird, derart, daß die Abweichungen der entsprechenden Linien in beiden Spektren stets sehr klein bleiben und deshalb praktisch fehlerfrei ausgemessen werden können. Ein solches Verfahren bedingt aber die genaue Kenntnis des Dispersionsverlaufes für das verwendete Kieselglas und ist deshalb erst auf Grund zuverlässigerer Messungen, als sie einstweilen bekannt sind, durchführbar.

B. Meßprinzip.

Da wir uns weder mit einer solchen Relativmethode begnügen konnten, noch auf den großen Vorteil der photographischen Methode, gleichzeitig einen großen Wellenlängenbereich zu umfassen und dadurch Fehlermöglichkeiten durch Temperaturschwankungen oder

¹⁾ Siehe Teil 2, S. 439 und Bild 1.

²⁾ Vgl. L. W. TILTON und J. K. TAYLOR, Bur. Stand. J. Res. 20 (1938) 419.

³⁾ Über solche Messungen soll a. a. O. berichtet werden.

photochemische Zersetzung auszuschalten, verzichten wollten, so entwickelten wir eine neue Meßapparatur, die als Spektralinterferometer bezeichnet sei, da sie eine Kombination eines Spektrographen mit einem Interferometer darstellt. Solche Kombinationen sind zwar schon anderweitig verwendet worden, z. B. bei der bekannten Methode von ROSCHDESTWENSKI zur Untersuchung der Dispersion in der Nähe von Eigenfrequenzen. Jedoch hatten diese Verfahren durchweg die Eigenschaft, wohl bei kleinen Interferenzordnungen sehr schöne und instruktive Bilder zu geben, bei höheren Ordnungen

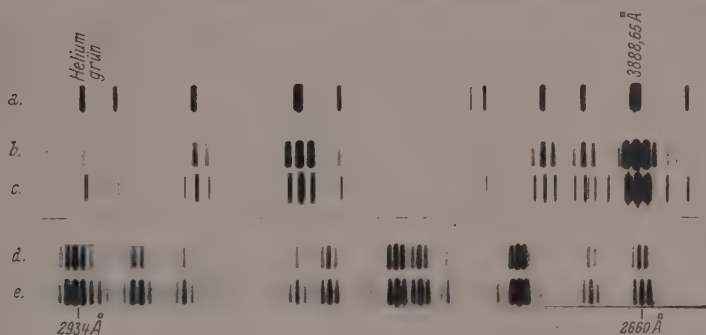


Abb. 1. Interferenzspektrum (siehe Teil 2, Abb. 2).

a = Heliumspektrum ohne Doppelblende. *b* = Heliumspektrum mit Doppelblende. *c* = Heliumvergleichsspektrum mit Mehrfachblende. *d* und *e* = Silberfunkenspektrum mit Doppelblende bei verschiedenen Belichtungen. 4,5fache Vergrößerung.

dagegen zu versagen, da die auftretende Streifung übermäßig eng und unübersichtlich wird¹⁾.

Im Gegensatz dazu ist bei unserem Meßverfahren die Ordnung der Interferenzen ohne Einfluß auf das Aussehen des Bildes. Infolgedessen läßt sich die Genauigkeit der Messung bei Verwendung mehrerer Kammern in geeigneter Dickenstaffelung beliebig hoch treiben (unter Umständen bis in die 8. Dezimale), wofern nicht die Genauigkeit der Wellenlängenangabe eine Grenze zieht²⁾. Seine Wir-

¹⁾ Dies gilt auch für das Verfahren von MASCART (vgl. Handbuch d. exper. Physik, Bd. VIII), mit dem im übrigen das unserige große Ähnlichkeit besitzt.

²⁾ W. GEFFCKEN und A. KRUIS, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 175.

kungsweise läßt sich sehr anschaulich demonstrieren, wenn man in einem Monochromator vor das Prisma einen Schirm mit zwei etwa 1 mm breiten, senkrechten Schlitzzen von 1 mm Abstand (Doppelblende des RAYLEIGHschen Interferometers) stellt und den Monochromatorspalt mit *He*-Licht beleuchtet. Dann wird jede Spektrallinie in ein Liniensystem aufgelöst¹⁾. Das gewählte Verhältnis von Schlitzbreite zu Schlitzabstand bedingt, daß nur drei bis vier Linien des Systems merkliche Helligkeit besitzen²⁾. Liegen die Wellenlängen der verwendeten Lichtquelle nicht zu nahe beieinander, so findet keine störende Überlagerung der Streifensysteme statt. Man erhält also gleichzeitig und nebeneinander dieselben Erscheinungen, welche man im normalen RAYLEIGHschen Interferometer beobachtet,

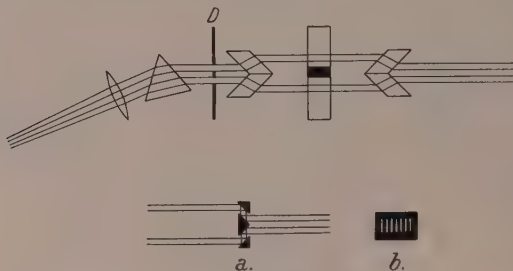


Abb. 2. Schematischer Strahlenverlauf im Spektralinterferometer.

wenn man nacheinander mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlänge beleuchtet. Auch wenn man vor die einzelnen Öffnungen der Doppelblende planparallele Schichten setzt, welche eine Phasenverschiebung bewirken, bleiben die Verhältnisse ganz analog³⁾. Allerdings sind Konstruktionen des RAYLEIGHschen Interferometers, wie das bekannte Interferometer nach HABER-LOEWE von Zeiß nicht unmittelbar für unsere Zwecke verwendbar. Der Abstand der Blendenmitten im Zeißschen Instrument beträgt nämlich wegen der Dicke der Mittelwand der Meßkammern 9,5 mm. Infolgedessen werden die Abstände der einzelnen Interferenzstreifen sehr eng und

¹⁾ In dem von W. E. WILLIAMS (Proc. phys. Soc. **44** (1932) 451) vorgeschlagenen Verfahren erfolgt die Ablenkung durch das Prisma senkrecht zur interferenzbedingten Auflösung. Spektrograph und Interferometer sind räumlich getrennt. ²⁾ Vgl. Abb. 2. ³⁾ Sehr ausführlich wird die Phasenverschiebung durch die Meßkammern im Abschnitt F behandelt.

bedürfen einer starken Okularvergrößerung z. B. durch eine Zylinderlinse. Wegen des kleinen Gesichtsfeldes ist aber eine solche starke Okularvergrößerung in unserem Falle unmöglich. Man hat deshalb den Abstand der Blendenmitten genügend klein zu wählen.

Der höchst zulässige Wert läßt sich folgendermaßen abschätzen: Um die Lage eines Interferenzstreifens auf $\pm 1/100$ Streifenbreite ausmessen zu können, was der durchschnittlichen Einstellgenauigkeit der Interferenzen entspricht, muß der Abstand zweier benachbarter Interferenzstreifen mindestens 0.2 mm betragen, da die Ausmessung einer photographischen Platte wegen Störung durch das Plattenkorn¹⁾ höchstens auf etwa 2μ durchführbar ist. Für den Abstand im Bogenmaß γ zweier benachbarter Streifen gilt bekanntlich $\gamma = \lambda/b$, wobei λ die Wellenlänge und b den Abstand der Blendenmitten bedeutet. Ist die Brennweite des abbildenden Objektivs 700 mm, so entsprechen bei einem Auffallswinkel α der Strahlen gegen die Photoplatte normale die geforderten 0.2 mm einem Wert für γ von $3 \cdot 10^{-4} \cos \alpha$. Also erhält man mit $\alpha \sim 45^\circ$ (vgl. Abb. 3b) für b , Werte zwischen 3 mm (orangefarbenes Licht) und 1 mm ($\lambda = 0.2\mu$).

Es ist aber praktisch nicht möglich, die Trennwand der Meßkammern wesentlich dünner als 3 mm zu machen. Man muß also die Strahlen dort, wo sie die Meßkammer durchlaufen, genügend weit auseinander verlegen. Dies ist auf verschiedene Weise möglich. Am einfachsten dürfte die auf Abb. 2a skizzierte Spiegelanordnung sein, jedoch schien ihre Justierung zu empfindlich. Wir verwendeten deshalb Schwalbenschwanz-Prismen (sogenannte FRESNELSche Doppelplatten), die jedoch im fernen Ultraviolett schon so stark absorbierten, daß unsere Messungen nur bis 0.21μ durchgeführt werden konnten. Weiterhin bedingt die verschieden starke Parallelverschiebung von Strahlen verschiedener Wellenlänge eine Korrektur bei der Berücksichtigung des Keilfehlers der Meßkammern²⁾. Die Doppelblende D ist abweichend von der üblichen Anordnung hinter der Meßkammer angebracht, damit das Interferenzbild auch bei Wegnahme der Schwalbenschwänze zwecks Justierung erhalten bleibt.

Ein besonders wichtiger Punkt war die Schaffung eines einwandfreien Bezugssystems für die Lage der Interferenzstreifen. Wir ließen zu diesem Zweck, wie im Zeißschen Instrument, ein Vergleichs-

¹⁾ Das Korn der von uns verwendeten Perutz-Fliegerplatten und Per Omnia-Platten hatte einen mittleren Durchmesser von etwa 2μ . ²⁾ Siehe Abschnitt F.

strahlenbündel unter der Meßkammer hindurchlaufen. Die Abbildung unter dem eigentlichen Meßbild wird durch die Einschaltung einer Platte mit geringem Keilwinkel in den Vergleichsstrahlengang erreicht. Durch Anbringung einer Blende mit mehreren, z. B. sieben Spalten (vgl. 2b) gelingt es, ein Vergleichsbild aus je drei sehr scharfen Streifen von etwa gleicher Helligkeit und gleichem Streifenabstand, wie die des Meßbildes, herzustellen. Die Vergleichsstrahlen durchliefen nicht die Schwalbenschwanzprismen. Diese Einsparung erwies sich später insofern als ungünstig, als schon geringe Dejustierung der Prismen eine merkliche Verschiebung des Meß- gegen das Vergleichsstreifensystem bewirkt. Allerdings konnten wir uns von dieser Fehlermöglichkeit dadurch freimachen, daß wir stets zwei Meßreihen ausführten, zwischen denen die Meßkammer um 180° gedreht wurde¹⁾.

Zur Erzielung einwandfreier interferometrischer Messungen ist es unumgänglich notwendig, daß die Strahlen sämtlicher Wellenlängen die Kammer gleichartig parallel durchlaufen. Anderenfalls ist die wirksame Kammerlänge für die einzelnen Farben verschieden. Es muß also ein Spiegelkollimator zur Anwendung kommen, dessen Brennweite man zur Vermeidung von Abbildungsfehlern möglichst groß wählt²⁾.

Zwecks Erreichung größtmöglicher Helligkeit des Interferenzbildes ist für die Spaltbreite des Kollimators ein Wert zu wählen, der gerade so groß ist, daß die Schärfe der Interferenzen noch nicht nachläßt. Es überlagern sich ja die von den einzelnen Stellen des Spaltes stammenden Interferenzbilder, und zwar integrieren sich die Intensitäten, da es sich nicht um kohärente Strahlen handelt. Beschreibt man den Intensitätsverlauf angenähert durch $\frac{1}{2}(1 - \cos x)$, so ist die resultierende Intensität I , wenn der Spalt die Breite von $-d/2$ bis $+d/2$ besitzt, gegeben durch

$$I = \frac{1}{2} \int_{-d/2}^{+d/2} [(1 - \cos(x + \xi))] d\xi = \frac{1}{2} \left(d - 2 \cos x \sin \frac{d}{2} \right) \quad (1)$$

$$= \frac{d}{2} \left(1 - \cos x \frac{\sin d/2}{d/2} \right).$$

Man erkennt, daß mit wachsendem d der periodische Term immer mehr gegen den konstanten zurücktritt. Als obere zulässige Grenze für $d/2$ wird man etwa $\pi/2$ annehmen, da hier der periodische Anteil

¹⁾ Vgl. Abschnitt F b.

²⁾ Vgl. Anmerkung 1, S. 417.

seinen absolut höchsten Wert erreicht hat. Da der Abstand zweier benachbarter Interferenzstreifen durch einen Unterschied von x um 2π gekennzeichnet ist, so darf also $d_{\max} = \pi$ die Hälfte eines Streifenabstandes im Winkelmaß¹⁾ betragen, und zwar muß als Streifenabstand natürlich derjenige für die kleinste zu verwendende Wellenlänge eingesetzt werden. Es genügt also nicht, die Größe des Spaltes nach der Schärfe der Interferenzen im Sichtbaren einzustellen, sondern man muß das etwa für gelbes Licht festgestellte Maximum der Spaltbreite noch auf etwa den 2·5ten Teil verringern, wenn man bis 2000 Å vordringen will. Rein rechnerisch ergibt sich für den von uns benutzten Doppelblendenabstand von 1 mm, ein Streifenabstand von $2 \cdot 10^{-4}$ für 2000 Å, d. h. bei einer Brennweite des Kollimators von 570 mm darf die Spaltbreite bis $\frac{5}{100}$ mm betragen. Das gilt indes nur, wenn man zwei Schwalbenschwanzprismen verwendet. Entfernt man das dem Kollimator zunächstliegende, so ist die zulässige Spaltöffnung viel kleiner, vermutlich wegen der nicht auskompensierten Drehung der Quarzprismen. Dies ist bei der Justierung zu berücksichtigen. Da die maximale Spaltgröße dem Streifenabstand auf der Platte verhältnismäßig ist, so erkennt man, daß die maximale Bildhelligkeit²⁾ unabhängig vom Streifenabstand ist, solange das Verhältnis Blendenbreite zu Blendenabstand der Doppelblende ungeändert bleibt. Man kann also zur Brechungsindexmessung, die Blendendimensionen beliebig klein wählen, wenn man den hierdurch bedingten großen Streifenabstand, der zu Überlappungen der einzelnen Streifensysteme führen kann, nicht scheut.

C. Beschreibung des Apparates.

1. Allgemeine Gesichtspunkte.

Der Apparat wurde unter dem Gesichtspunkt gebaut, daß einzelne Teile desselben gegen andere austauschfähig sein sollten, so daß eine weitgehende Anpassungsfähigkeit an verschiedene optische Aufgaben möglich wird. Ferner sollte das Instrument für Hochvakuum

1) Da die zulässige Spaltöffnung im Winkelmaß angegeben wird, erkennt man, daß die Brennweite des Kollimators ohne Einfluß auf die Bildhelligkeit sein muß.

2) Diese Bildhelligkeit reicht zur Messung nichtabsorbierender Körper bis zu $0\cdot21 \mu$ herunter völlig aus. Wieweit man ins Ultrarot, wo der Kollimatorspalt sehr weit (etwa $0\cdot25$ mm) aufgemacht werden darf, vordringen kann, haben wir noch nicht festgestellt.

eingerrichtet werden, teils zur thermischen Isolierung der die zu untersuchenden Stoffe enthaltenden Einzelteile, teils um mit einer entsprechenden Optik ins äußerste Ultraviolett vordringen zu können. Das Kollimatorrohr und der Kamerateil sitzen deshalb abnehmbar mit Planschliffen am Mittelstück.

2.

Die Beschreibung des Apparates geschehe an Hand der Abb. 3. Die Weite des Spaltes *Sp* (Abb. 3a und b) ist auch unter Vakuum von außen her mit einer Mikrometerschraube verstellbar. Zur Höhenbegrenzung dient der Exzenter *Ex*. Seitliche Bohrungen sorgen dafür, daß der Raum vor dem Spalt gegebenenfalls rasch ausgepumpt werden kann. Vom Spalt aus gelangt das Lichtbündel über einen kleinen Planspiegel zu dem Hohlspiegel bei *S*

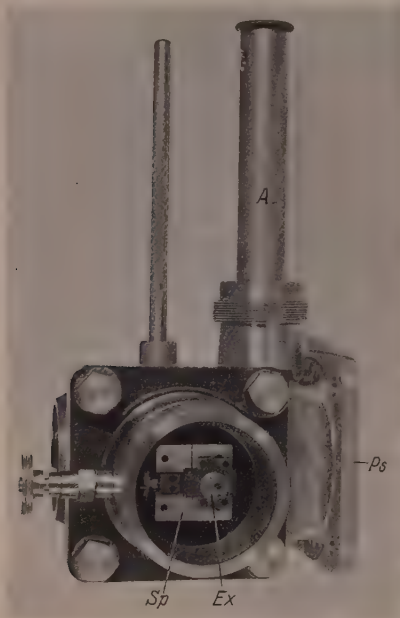


Abb. 3a. Teil des Kollimators.

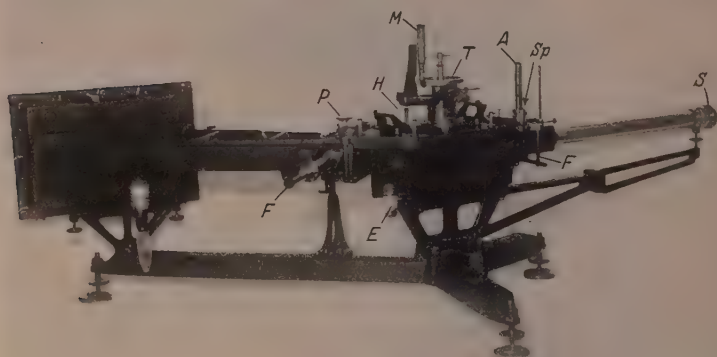


Abb. 3b. Gesamtansicht des Spektralinterferometers.

(Abb. 3b)¹⁾. Der Hohlspiegel hat Dreipunktlagerung in einem kurzen Rohrstutzen, der zügig im Kollimatorrohr sitzt. Schliff *S* dient als vakuumdichter Verschuß. Das Kollimatorrohr lagert an dem einen Ende mit einem großen Planschliff *Ps* an dem Mittelstück, am anderen Ende liegt es frei beweglich auf einer kleinen Kugel auf, wodurch eine Dejustierung durch Temperaturschwankungen praktisch ausgeschlossen ist. Der erweiterte Teil des Kollimators trägt ein kleines abnehmbares Autokollimationsfernrohr *A*, mit dessen Hilfe die Interferometerkammern genau senkrecht zum Strahlengang justiert werden können.

3.

Zur Aufnahme der Küvetten, Doppelblende, Schwalbenschwanzprismen usw., sowie des Spektrographenprismas dient das trogförmig gebaute Mittelstück. Seine Evakuierung ist durch einen gewinkelten

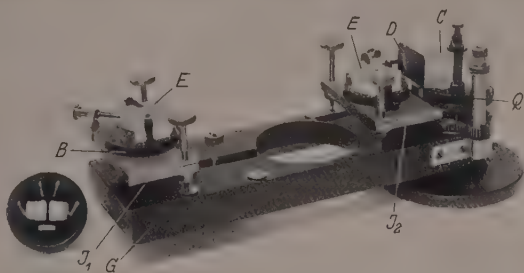


Abb. 4. Der Interferometer teil mit danebengestellter 1-mm-Kammer.

Der zu *Q* gehörende Strich ist um 7 mm verlängert zu denken. Die Form des linken Schwalbenschwanzes *E* ist durch Retusche etwas entstellt.

seitlichen Evakuierstutzen *E* möglich. Bei der Verwendung als Interferometer wurde in das Mittelstück eine Grundplatte *G* (siehe Abb. 4) eingeschraubt, auf der, durch Federzug gesichert, zwei Justiertischchen *J*₁ und *J*₂ sitzen, welche den empfindlichsten Teil der Anordnung, die Schwalbenschwanzprismen, sowie die Doppelblende *D* und den Quarzkeil *Q*²⁾ tragen. Die Justiertischchen müssen unverrückbar auf der Grundplatte festsitzen, da geringste Drehungen der Prismen

¹⁾ Der Hohlspiegel wurde uns freundlicherweise von der Firma Steinheil, München, berechnet und aus Glas geschliffen. Die Verspiegelung desselben und der übrigen Spiegel mit HOCHHEIM'SCHER Legierung verdanken wir Herrn Dr. E. HOCHHEIM, Heidelberg. ²⁾ Siehe die Berichtigung am Schluß.

eine starke Verschiebung der Interferenzen zur Folge haben. Sie sind im oberen Teil als kleine mikrometrisch verstellbare Drehbühnen *B* ausgeführt. Der untere Teil ist unterbrochen, so daß der Vergleichsstrahl hindurch treten kann. Auf den Drehbühnen sitzen die den Schwalbenschwanz bildenden Quarzepipede *E* und zwar immer je ein Rechts- und ein Linksquarz¹⁾. Sie sind so montiert, daß die einspringenden Kanten in der Drehachse liegen, so daß durch die Drehung keine Abblendung auftreten kann. Die Maße der Doppelblende *D* waren: Schlitzbreiten = 0'537 und 0'520 mm, Stegbreite = 0'485 mm, Höhe = 10 mm. Zwischen den beiden Justiertischchen befindet sich ein Platz für Kammern oder optische Anordnungen bis zu 10 cm Länge. Nachdem der Vergleichsstrahl die zweite Drehbühne durchlaufen hat, trifft er auf die kleine Quarzplatte *Q*, deren Flächen einen Winkel von 10' aufweisen, so daß das Vergleichsbild 1 mm tiefer als das Meßbild auf der Platte erscheint. Der günstigste Zwischenraum zwischen beiden Spektren wird durch die Einstellung der Kollimatorspalthöhe erreicht. Die zur Erzeugung der Vergleichsinterferenzen verwendete Mehrfachblende vor *Q*, ist auf der Abbildung nicht sichtbar²⁾. Zur spektralen Zerlegung dient das Cornuprisma *C* mit 30 mm Kantenlänge und 25 mm Höhe, von besonders guter Ultraviolett durchlässigkeit³⁾. Es sitzt auf einer mit Zahntrieb *Z* justierbaren Scheibe.

Der Mitteltrog wird mit einem aufgeschliffenen, abnehmbaren Deckel verschlossen, der mit neun Handschrauben *H* vakuumdicht angezogen werden kann. Abgenommen kann der Deckel auf die drei Füße *F* gestellt werden, so daß die Küvetten bequem ausgewechselt werden können. Der ringförmige, mit drei Schrauben justierbare Küvettenhalter sitzt auf der Achse eines genauen, mit dem Mikroskop *M* ablesbaren, im Deckel gelagerten Teilkreises *T*. Die Lagerung erfolgt durch entlasteten Konus. Durch die zentrische Bohrung der Achse laufen die Zu- und Ableitungen für das Temperierwasser des Küvettenhalters. Die Küvetten sind schwach konisch in den Halter eingeschliffen und werden durch leichten Druck sicher befestigt. Für die zunächst benutzte 1-mm-Kammer, mußte wegen ihrer geringen Dicke eine besondere Zwischenfassung gebaut werden.

¹⁾ Die Quarzoptik wurde aus besonders auf gute Durchlässigkeit im fernen Ultraviolett unter 210 m μ geprüften Platten hergestellt. Die Firma Steinheil stellte uns in sehr zuvorkommender Weise zahlreiche Probestücke zur Verfügung. ²⁾ Die Schlitzbreiten und jeweiligen Abstände *b* betragen gleichfalls 0'5 mm. ³⁾ Firma B. Halle, Berlin-Steglitz.

Die 1-mm-Kammer besteht aus einer etwa 1 mm dicken Messingscheibe mit entsprechenden Ausfräsungen für die drei Lichtbündel und für die Zuleitungen der Flüssigkeiten (vgl. Abb. 4, links). Die beiden verschieden großen, planen Verschußplatten aus Kristallquarz wurden mit Picein aufge kittet und mit Hilfe eines Autokollimationsfernrohres bis auf 20 Sekunden parallel ausgerichtet. Die größere Verschußplatte ermöglicht einmal die Justierung der Kammer senkrecht zum Strahlengang mit dem im Kollimator eingebauten Autokollimationsfernrohr *A* und dient weiterhin als Wand für die Zuleitungskanäle. Die anderen Wände werden von einem eingelöteten 0,2 mm starken Goldblech gebildet. Die ganze Kammer ist so mit Gold ausgelötet, daß die zu untersuchenden Flüssigkeiten nirgends mit dem Messingkörper in Berührung kommen.

Für die Füllung der Küvette mit Lösungen wird eine einfache Hilfseinrichtung benutzt. Sie besteht im wesentlichen aus zwei feuervergoldeten Messingscheiben, zwischen die die Küvette eingeschraubt werden kann. Dabei werden an die Öffnungen der Kammer kleine Gummistopfen angepreßt. In ihnen sitzen Glasröhrchen mit Normalschliffen, durch die die Kammer gefüllt und gespült werden kann. Eingelegte Gummiringe schützen die Verschußplatten vor Beschädigung. Nach dem Füllen wird die Küvette sofort in die Fassung eingeschraubt und diese in den Halter gesteckt. Auf diese Weise werden Störungen durch Konzentrationsänderungen vermieden. Die Reinigung der Küvette geschieht mit chlorfreier Bichromatschwefelsäure.

Die Lichtstrahlen verlassen das Mittelstück durch eine sphärisch korrigierte Quarzlinse *QL* ($\varnothing = 25$ mm, $f_{7000 \text{ Å}} \sim 78$ cm, $f_{2100 \text{ Å}} \sim 63$ cm).

4. Der Kamerateil

ist für gleichzeitige visuelle und photographische Beobachtung eingerichtet. Er ruht auf drei Stellschrauben und schließt an das Mittelstück mit einem Planschliff an. Evakuieren ist durch einen seitlichen Stutzen möglich. Zur visuellen Beobachtung (Kontrolle des Interferenzbildes) dient ein in den Strahlengang einschwenkbarer Planspiegel bei *P*. Die Schwenkvorrichtung ist vakuumdicht nach außen durchgeführt. Der Spiegel selbst ist noch mittels eines zentrisch gelagerten Zahntriebes so drehbar, daß die verschiedenen Wellenlängen in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht werden können. Schwenkt man den Spiegel in den Strahlengang hinein, so wird der Lichtspalt der Kassette automatisch mit einer Klappe verschlossen.

Man beobachtet durch ein Quarzfenster mit dem Fernrohr F , welches ebenfalls für Autokollimation eingerichtet ist, so daß auch von hier aus Justierungen möglich sind¹⁾. In F sitzt ferner auswechselbar ein Fluoreszenzscheibchen, das bei der Justierung und Kontrolle des Funkens wertvolle Dienste leistet.

Bei der photographischen Aufnahme bleibt das Fenster vor dem Fernrohr mit einem Schieber verschlossen und der Spiegel aus dem Strahlengang herausgeklappt. Mit einer Platte 65×720 mm können 22 Aufnahmen gemacht werden. Die Platten werden mittels kleiner Spangen auf einen Rahmen gespannt. Die geringe erforderliche Krümmung der Platte wurde rechnerisch und experimentell ermittelt. Die Befestigung des Rahmens in der Kassette, sowie die Halterung der Kassette ist sehr sorgfältig durchkonstruiert. Sie gestattet z. B. die genaue Justierung der Platte in der Bildebene. Mit Hilfe eines Zahntriebes kann die Platte von außen auch unter Vakuum verschoben werden. Der Schieber der Kassette wird dabei durch zwei Stifte am Boden des Kassettenbehälters festgehalten, so daß er beim Hochdrehen der Kassette die photographische Platte entsprechend frei gibt. Nach beendeter Aufnahme wird die Kassette wieder in ihre Anfangslage zurückgedreht und dadurch automatisch geschlossen. Den vakuumdichten Abschluß des Kassettenbehälters bildet ein Deckel mit Planschliff, der mit acht Schrauben gesichert werden kann.

5. Lichtquelle.

Damit keine Überlappung der Interferenzsysteme der einzelnen Spektrallinien stattfinden kann, kommen nur solche Lichtquellen in Frage, die scharfe und möglichst untergrundfreie Linienspektren liefern, und deren Linien genügend weit voneinander entfernt sind. Für das Sichtbare bis etwa 3000 \AA konnten die bewährten Geißler-Röhren mit He -, Cd - oder Hg -Füllung verwendet werden²⁾. Für das Ultraviolett benutzten wir Funkenspektren von Cu , Ag , Al , Pb und Pt , womit wir eine gleichmäßige Verteilung geeigneter Linien über den ganzen Spektralbereich vom Sichtbaren bis etwa 1800 \AA erzielen konnten. Zum Betrieb der Funken benutzten wir einen Schwingkreis mit Löschfunkenstrecke, der einen gleichmäßigen Ab-

¹⁾ Da das Licht durch das Cornuprisma hindurchgehen muß, ist bei Justierungen von rückwärts entweder monochromatisches Licht zu verwenden oder das Prisma ist durch einen Spiegel zu ersetzen.

²⁾ A. KRUIS, Z. physik. Chem. (B)

brand der Elektroden gewährte. Die Justierung des Funkens kann bei geschlossenem Apparat mit Hilfe des Fluorescenzokulars im Fernrohr F geprüft werden.

D. Justierung des Apparates.

1. Kollimatorjustierung.

Man entfernt den in einem Tubus zentrisch befestigten Spalt und schiebt statt dessen ein Röhrchen ein, dessen oberer und unterer Abschluß mit zwei zentrischen, runden Öffnungen geeigneter Größe versehen ist¹⁾. Nun wird der kleine Planspiegel solange verstellt, bis die Stelle des zunächst durch ein Papier ersetzten Hohlspiegels voll ausgeleuchtet wird. Hierauf drückt man dem Planschliff P_s des Kollimators eine Planscheibe auf, ersetzt das Röhrchen durch das Okular des Autokollimationsfernrohr und justiert den wieder eingesetzten Hohlspiegel, so daß sich im Okular Bild und Fadenkreuz decken. Schließlich wird der Spalt wieder eingesetzt und mit Hilfe eines auf unendlich eingestellten Fernrohres in die Brennebene des Spiegels gebracht. Man ergänzt nun wieder das Autokollimationsfernrohr und bewirkt durch Drehung seines kleinen Reflexionsprismas das Zusammenfallen von Fadenkreuz mit dem an der aufgesetzten Planplatte reflektierten Bild. Man hat so die Gewähr, daß die mit dem Autokollimationsfernrohr justierten Küvetten senkrecht zu dem Lichtbüschel des Kollimators stehen, was für genaue Messungen unerlässlich ist.

2. Justierung des Spektrographenprismas.

Das Prisma wurde so justiert, daß die Minimumstellung für grünes Licht erfüllt war.

3. Justierung der Schwalbenschwänze.

Jedes einzelne Schwalbenschwanzprisma muß für sich auf den Gangunterschied Null gebracht werden, da man sonst beim Einschieben einer Kammer mit Kristallquarzscheiben schlechte oder keine Interferenzen erhält. Man justiert zunächst den dem Prisma nähergelegenen Schwalbenschwanz. Zu diesem Zwecke ersetzt man das Cornuprisma durch einen Planspiegel, beleuchtet den sehr eng gestellten Kollimatorspalt mit weißem Licht und beobachtet durch das

¹⁾ Lochblendendurchmesser: halber Blendenabstand — Öffnungsverhältnis des Hohlspiegels.

Fernrohr *F*. Bei vorsichtigem Drehen des Schwalbenschwanzprismas erscheinen auf dem zunächst weißen Untergrund farbige Interferenzstreifen, und schließlich kann man den „achromatischen“ Streifen in die Mitte des Bildes bringen. Hierauf setzt man auch das zweite Schwalbenschwanzprisma in den Strahlengang und wiederholt die Justierung. Hierbei kann der Spalt bereits viel weiter geöffnet werden, ohne daß die Interferenzen an Schärfe einbüßen¹⁾.

E. Besondere Anwendungen des Spektralinterferometers.

Wenn das beschriebene Instrument auch zunächst zur Messung von Flüssigkeiten konstruiert wurde, so läßt es sich doch ganz universell verwenden. Besonders vorteilhaft ist der Umstand, daß die Genauigkeit der Brechungsindexmessung, wie auf S. 417 abgeleitet, von der Größe der Doppelblenden unabhängig ist. Dies dürfte besonders zur Brechungsindexbestimmung fester Körper von Wichtigkeit sein, wenn keine größeren genügend homogenen Stücke zur Verfügung stehen, wie denn überhaupt das beschriebene Verfahren gerade zur Messung fester Körper sehr geeignet scheint²⁾, da die Ausrichtung des Probestückes gegen die optische Achse besonders einfach ist. Wenn es sich um Messung der Wirkung von Temperatur- und Druckänderungen handelt, wobei man ein Vergleichsstück der gleichen Substanz verwenden kann³⁾, so daß die Phasenverschiebungen nur gering bleiben, wird sich vermutlich mit Vorteil in unserer Apparatur, das MASCARTSche Verfahren anwenden lassen. Man braucht dazu nur einen der Schwalbenschwänze so zu drehen, daß die TALBOTSchen Streifen auftreten.

F. Zur Theorie der Präzisionsmessung von Brechungsindices mit dem RAYLEIGHschen Interferometer.

a) Die Wirkung von Keilfehlern auf das Aussehen des Interferenzbildes.

Wie in dem nachfolgenden experimentellen Teil gezeigt wird, gestattet unsere Apparatur je nach der Schärfe der Spektrallinien die Lage der Interferenzen auf 0'01 bis 0'02 Streifen genau zu messen. Zur Berechnung der Δn -Werte müssen indes die direkt gemessenen

1) Vgl. S. 417. 2) Wir sind der Ansicht, daß, vielleicht von Kristallquarz abgesehen, überhaupt keine Brechungsindexmessungen an festen und flüssigen Körpern existieren, welche im Ultraviolett auf $1 \cdot 10^{-5}$ genau sind. 3) Die beiden Stücke können in der Strahlrichtung beliebig gegeneinander verschoben werden. Man kann z. B. das eine in einen Ofen setzen und so Temperaturkoeffizienten der Brechung messen.

Streifenbruchteile eine vom Brechungsindex des untersuchten Mediums abhängige Korrektur erfahren, welche durch den unvermeidbaren Keilfehler der einzelnen optischen Elemente bedingt ist. Da anscheinend noch kein ernsthafter Versuch existiert, die dadurch bedingten Korrekturen sauber zu klären¹⁾, und da nur bei ihrer genauen Berücksichtigung wirklich brauchbare Werte zu erhalten sind, sei ein näheres Eingehen auf die Theorie des RAYLEIGHschen Interferometers gestattet²⁾.

In unserem Apparat gelangen offenbar FRAUNHOFERSche Beugungserscheinungen zur Beobachtung, d. h. jede beugende Öffnung des Doppelspaltes wird von einem in sich parallelen Strahlenbündel durchsetzt. Die zu beobachtende Interferenzerscheinung entsteht bekanntlich durch Superposition der von jedem Einzelspalt ausgehenden Erregungen. Das Beugungsbild eines Spaltes erhält man in übersichtlicher Weise dadurch, daß man sich den Spalt in unendlich viele Längsstreifen zerlegt denkt und die von den einzelnen Streifen stammenden Beiträge graphisch mit Hilfe des Zeigerdiagramms addiert³⁾. Die Summe dieser Einzelerregungen kann für die betrachtete Richtung durch eine resultierende Erregung im Spaltmittelpunkt ersetzt werden, was sich mit Hilfe des HUYGHENSSchen Prinzips leicht veranschaulichen läßt: Die Phasen der Strahlen mit gleichem Abstand diesseits und jenseits vom Mittelpunkt sind gleich stark vor- oder zurückverschoben, ergänzen sich also stets zur Phase des Mittelstrahles. Sind beide Kammerhälften mit verschiedenen Medien gefüllt, so treffen infolge des Keilfehlers der Kammer die beiden Bündel unter verschiedenem Winkel auf die Spaltebene. Der Strahlengang im Interferometerteil des Apparates ist schematisch in Abb. 6 skizziert.

¹⁾ A. E. BRODSKY und N. S. FILIPPOWAS empirische Versuche sind unzureichend (Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 399). ²⁾ Die nachstehend aufgeführten Arbeiten über das HABER-LOEWESche Interferometer (Z. angew. Ch. **23** (1910) 1393) behandeln nur das Zusammenwirken der RAYLEIGHschen Anordnung mit den Kompensatoren unter besonderer Berücksichtigung der durch eine verschiedene Dispersion von Kompensator und Meßflüssigkeit verursachten unstetigen Streifenverschiebung. L. H. ADAMS, J. Wash. Acad. Sci. **5** (1915) 267; J. Amer. chem. Soc. **37** (1915) 1181. E. COHEN und H. R. BRUNS, Proc. Acad. Amsterdam **30** (1921) 168. W. BARTH und K. SCHAUM, Z. wiss. Photogr. **24** (1926) 145. G. GANS und M. BOSE, Z. Instrumentenkde **36** (1916) 139. B. W. CLACK, Proc. phys. Soc. **37** (1925) 116. E. KARWAT, Z. Instrumentenkde **53** (1933) 12, 70. R. H. CRIST, G. M. MURPHY und H. C. UREY, J. chem. Physics **2** (1934) 112. ³⁾ Vgl. G. JOOS, Lehrbuch der theoretischen Physik. 1934. S. 41 und 330.

Für die zeitunabhängigen Faktoren (Amplituden) der Erregungen der Spalte I und II in Richtung γ erhält man (bis auf einen Phasenfaktor)¹⁾:

$$A_1 = A_0 \left| \cos \varepsilon_1 \frac{\sin (ka/2) (\gamma - \varepsilon_1)}{(ka/2) (\gamma - \varepsilon_1)} \right|; \quad A_2 = A_0 \left| \cos \varepsilon_2 \frac{\sin (ka/2) (\gamma - \varepsilon_2)}{(ka/2) (\gamma - \varepsilon_2)} \right|. \quad (2)$$

Statt $\sin \gamma - \sin \varepsilon$ wurde $\gamma - \varepsilon$ gesetzt. $k = 2\pi/\lambda$. a bedeute die Spaltbreite und A_0 die Amplitude in der Richtung ε_1 bzw. ε_2 . Bei der Vereinigung dieser beiden Amplituden zu einer resultierenden, die dem beobachteten Beugungsbild entspricht, muß natürlich die Phasendifferenz der Erregungen berücksichtigt werden. Sind die Phasen in den Spaltmittelpunkten φ bzw. $\varphi + \zeta$ und bezeichnet b den Abstand der Spaltmitten, so ist bekanntlich die Phasendifferenz ψ der beiden Mittelstrahlen in Richtung γ :

$$\psi = \zeta + kb \sin \gamma (=) \zeta + kb \gamma \quad (3)$$

und für die resultierende Intensität I gilt:

$$I = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos \psi. \quad (4)$$

Die Symmetrieverhältnisse des entstehenden Beugungsbildes lassen sich leicht überschauen, wenn wir einen Winkel γ' einführen, der von der Winkelhalbierenden der beiden Strahlen aus gemessen wird, so daß

$$\gamma' = \gamma - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}. \quad (5)$$

Für die Amplituden²⁾ ergeben sich dann die Werte

$$A_1 = A_0 \left| \frac{\sin (ka/2) (\gamma' + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2)}{(ka/2) (\gamma' + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2)} \right|; \quad A_2 = A_0 \left| \frac{\sin (ka/2) (\gamma' - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2)}{(ka/2) (\gamma' - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/2)} \right|. \quad (2a)$$

und (3) wird zu

$$\psi = \zeta + kb \frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{2} + kb \gamma'. \quad (3a)$$

Beim Übergang von γ' zu $-\gamma'$ wird also A_1 in A_2 übergeführt und umgekehrt. Wählt man ferner in (3a) für ζ einen „Grundwert“ $\zeta' = -kb \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$, so wird $\psi = kb \gamma'$. D. h. beim Übergang von γ' auf $-\gamma'$ wird $\cos \psi$ nicht geändert, es bleibt also nach (4) auch die resultierende Amplitude erhalten. Daraus folgt, daß für $\zeta = \zeta'$ das ganze Interferenzbild symmetrisch aussehen wird, mit der durch $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$ gehenden Symmetrieebene. Ferner wird eine gleich große Änderung von ζ gegen seinen Grundwert ζ' vor- oder zurück auch zwei symmetrische Änderungen des Interferenzbildes ergeben, also die gleichen

1) Die Längenausdehnung der Spalte wird nicht berücksichtigt. 2) Wegen der Kleinheit von ε_1 und ε_2 können deren \cos gleich 1 gesetzt werden.

Verhältnisse wie beim regulär beleuchteten Doppelspalt. Freilich wird strenggenommen der Intensitätsabfall nach beiden Seiten als Funktion von γ' einen komplizierteren Verlauf besitzen.

Eine Abschätzung der Störung des Interferenzbildes durch den Keilfehler ist leicht möglich, wenn man (4) unter Berücksichtigung von (2a) in der Form

$$I_{A_0^2} = [f(x + \delta)]^2 + [f(x - \delta)]^2 + 2[f(x + \delta)][f(x - \delta)] \cos \psi \quad (6)$$

schreibt, wo

$$f(x) = \frac{\sin x}{x}, \quad x = \frac{ka}{2} \gamma' \quad \text{und} \quad \delta = \frac{ka}{2} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2}$$

bedeutet und f als TAYLORSche Reihe nach δ entwickelt. Dabei heben sich die Glieder mit δ fort und man erhält, wenn man bei δ^2 abbricht

$$I_{A_0^2} = 2[f(x)]^2(1 + \cos \psi) + \{[f'(x)]^2(1 - \cos \psi) + [f(x)][f''(x)](1 + \cos \psi)\} 2\delta^2,$$

oder umgeformt

$$\frac{I}{4A_0^2} = \frac{\sin^2 x}{x^2} \cos^2 \frac{\psi}{2} + \left\{ [f'(x)]^2 \sin^2 \frac{\psi}{2} + [f(x)][f''(x)] \cos^2 \frac{\psi}{2} \right\} \delta^2, \quad (6)$$

wobei

$$f'(x) = \frac{\cos x}{x} - \frac{\sin x}{x^2} \quad \text{und} \quad f''(x) = \frac{\sin x}{x} \left(\frac{2}{x^2} - 1 \right) - \frac{2 \cos x}{x^2}$$

ist.

Der erste Term der Gleichung (6) ist nichts anderes als der wohl-bekannte Ausdruck für die Intensitätsverteilung bei Beleuchtung des Doppelspaltes mit parallelem Licht. Die durch das zweite Glied wiedergegebene Störung des Interferenzbildes durch den Keilfehler ist aber meist sehr klein, besonders wenn der Keilfehler, wie in unserem Fall, einigermaßen sorgfältig behoben wurde. Dies zeigt die nachfolgende Abb. 5, in welcher, der Wiedergabe der photographischen Platte entsprechend, der Logarithmus des nach (6) mit und ohne Berücksichtigung des zweiten Gliedes berechnete Wert von $I/4A_0^2$ gegen γ aufgetragen ist. Zur Berechnung wurden folgende, bei der beschriebenen 1-mm-Kammer gefundenen Zahlenwerte benutzt:

$$\varepsilon_2 = 0.0445, \quad \varepsilon_1 = 0, \quad \lambda = 2100 \text{ Å}, \quad a = 0.05 \text{ cm}, \quad b = 0.1 \text{ cm}, \quad \zeta = 0.$$

δ ist demnach $= 0.17$. Der Wert des Klammerausdruckes erreicht höchstens 0.5, so daß der Beitrag des Korrekturgliedes geringer als $1/2 \delta^2 (= 0.014)$ ist. Für $\lambda = 6560 \text{ Å}$ beträgt der Wert von δ^2 nur noch 0.006. $\varepsilon_2 = 0.0433$. Der Einfluß des Keilfehlers sinkt also mit zunehmender Wellenlänge und erstreckt sich überdies nur auf die lichtschwachen Stellen des Streifensystems. Er liegt deshalb vielfach

unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze der photographischen Platte und des Auges.

In Abb. 5 kommt deutlich eine geringe Asymmetrie der seitlichen Schwärzungsmaxima zum Ausdruck. Diese Asymmetrie hat zur Folge, daß die Streifen bei starker Belichtung als dicke schwarze Balken mit schmalen, äquidistanten Zwischenräumen erscheinen, während sie bei schwacher Belichtung dünner werden und zusammenzurücken scheinen. Diese geringe Abhängigkeit des Streifenabstandes von der Belichtungszeit wurde wiederholt beobachtet. Sie wird aber, ebenso

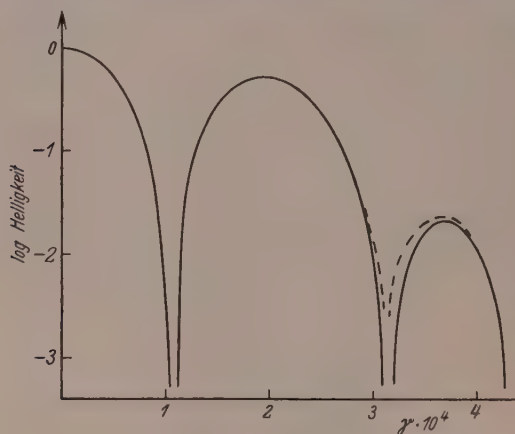


Abb. 5. Intensitätsverteilung im Interferenzbild bei unendlich schmaler

----- berechnet nach Gleichung (6),

— berechnet nach der vereinfachten Gleichung (7).

wie die in der Abbildung leicht zu erkennende Abhängigkeit des Streifenabstandes von der Lage des Streifens durch unser Auswertverfahren eliminiert¹⁾.

Die für die Auswertung der Spektren maßgebenden Laue-Intensitätsmaxima bleiben somit im ganzen Spektralbereich praktisch unverändert²⁾. Wir können also in Zukunft die vereinfachte Formel

$$\frac{I}{4A_0^2} = \frac{\sin^2(ka/2)(\gamma - (\epsilon_1 + \epsilon_2)/2)}{[(ka/2)(\gamma - (\epsilon_1 + \epsilon_2)/2)]^2} \cos^2\left(\frac{\gamma}{2} + \frac{kb\gamma}{2}\right)$$

¹⁾ Siehe den nachfolgenden Teil 2, S. 441 f. ²⁾ Hat die Meßkammer einen Keilfehler in der Vertikalen, so stehen die Streifen schief. Selbst bei Verschiebung des oberen Streifenendes gegen das untere bis zu einem Streifen erscheinen die Interferenzstreifen auf der ganzen Länge gleichmäßig scharf.

benutzen, die durch Einsetzen von (3) und (5) in die abgekürzte Gleichung (6) entsteht. In dieser Gleichung kommt ε_1 und ε_2 nurmehr im ersten, langperiodischen Faktor vor, der die Verteilung der Helligkeit unter den einzelnen Streifen regelt und dessen Maximum bei $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)/2$ der „Strahlrichtung“ der geometrischen Optik entspricht. Die kurzperiodischen Maxima, die durch den zweiten Faktor bedingt sind, werden vom Keilfehler nicht beeinflusst. Ihre Lage ist nur von der Phasendifferenz ζ an den beiden Doppelspaltmitten abhängig und somit deren eindeutiges Maß.

b) Die Auswertung der Korrekturen.

Zur Erläuterung wie ζ mit den einzelnen Schichtdicken, Brechungsindices und Keilfehlern der durchlaufenen Optik zusammenhängt, diene Abb. 6¹⁾. I und II ²⁾ seien diejenigen Strahlen des ursprünglich parallelen Bündels, die auf die Spaltmitten treffen. Bezeichnet man die Differenz ihrer optischen Weglängen mit Γ , so gilt:

$$\zeta = k\Gamma = 2\pi \frac{\Gamma}{\lambda_{\text{vak.}}} = 2\pi Q. \quad (8)$$

$\Gamma/\lambda_{\text{vak.}}$ gibt somit den Gangunterschied der beiden Strahlen in Vielfachen von Wellenlängen an, dessen Maß die Anzahl Q der zu bestimmenden Interferenzstreifen ist. Von dieser Streifenzahl Q sind aber nur die Bruchteile q durch die Lage der Interferenzstreifen festgelegt, die ganzen Zahlen Z bleiben zunächst unbestimmt³⁾.

Zwecks einer noch zu erläuternden, einfachen Symbolik und um uns an die beim käuflichen Zeißschen HABER-LOEWE-Interferometer geltenden Verhältnisse anzupassen, soll die Zählung von ζ in der Weise vorgenommen werden, daß eine Streifenverschiebung⁴⁾ nach links (vom Beobachter aus gesehen) bzw. bei unserem Apparat nach kurzen Wellen gegenüber dem Vergleichsspektrum, positiven ζ - bzw. Γ -Werten entspricht. Die erwähnte Symbolik beruht auf der Anbringung von zwei durch ein Minuszeichen verbundenen Indices an den zehnen Zeichen. Z. B. soll I_{1-2} besagen, daß die linke Kammerseite mit dem Medium 1, die rechte mit dem Medium 2 gefüllt ist und daß die Differenz: Linker Lichtweg minus rechter Lichtweg gemeint ist.

¹⁾ Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß der Keilfehler in der Horizontalen liegt. ²⁾ Die Bezeichnung II ist auf dem Bild etwas zu weit nach links gerückt.

³⁾ Wegen der in den verschiedenen Fällen benutzten Verfahren zur Bestimmung von Z sei auf Teil 2, S. 444 f. verwiesen. ⁴⁾ Bekanntlich findet die Streifenverschiebung nach der Seite des optisch dichteren Mediums hin statt.

Es ist also gleichzeitig die Lage im Apparat, sowie eine algebraische Beziehung ausgedrückt. In ähnlicher Weise bedeutet Δn_{1-2} die Brechungsindexdifferenz zwischen linker und rechter Seite, also

$$\Delta n_{1-2} = n_1 - n_2 = \Delta n_1 - \Delta n_2.$$

Ein einfach indiziertes Δn_1 gibt die Brechungsindexdifferenz gegen Luft an, unabhängig davon, auf welche Kammerhälfte sich das 1 bezieht. Mit diesen Symbolen läßt sich sehr bequem unter Vermeidung jeder Vorzeichenschwierigkeit rechnen, indem man auf die

Indices die Regeln der Algebra anwendet. Es ist also z. B.

$$\begin{aligned}\Delta n_{1-2} &= -\Delta n_{2-1}, \\ \Delta n_{1-2} - \Delta n_{3-2} &= \Delta n_{1-3}, \\ \Delta n_{1-1} &= 0,\end{aligned}$$

und bei Abwesenheit von Keilfehlern der Kammer (vgl. S. 431 f.)

$$\Gamma_{1-2} = -\Gamma_{2-1}, \quad \Gamma_{1-1} = 0.$$

Γ läßt sich an Hand der Abb. 6 ermitteln. Unter Vermeidung komplizierter trigonometrischer Rechnungen läßt sich das Endergebnis sehr einfach ableiten, wenn man sich die Kammer aus zwei Teilen, einem genau planparallelen Stück und einem Keil zusammengesetzt denkt. Die Gesamtverschiebung der Interferenzstreifen setzt sich dann einfach additiv aus den zwei Anteilen zusammen.

Die Wirkung des planparallelen Stückes läßt sich nach bekannten Formeln berechnen, die des Keils ergibt sich folgendermaßen:

Man nimmt der Einfachheit halber an, daß die links der optischen Achse OP gelegene Hälfte der Küvette, also auch des Keils, mit Luft gefüllt ist und an Luft grenzt, so daß sie keinerlei Wirkung auf den Strahlengang I ausübt. Wäre auch die rechte Hälfte mit Luft gefüllt, so sollte ein Strahl, der von der Mitte A des rechten Schlitzes der Doppelblende ausgeht und nach Durchtritt durch die Küvette parallel zur optischen Achse läuft, den Verlauf von II' besitzen, während bei Füllung mit einem Medium der Brechung n_2 der Verlauf

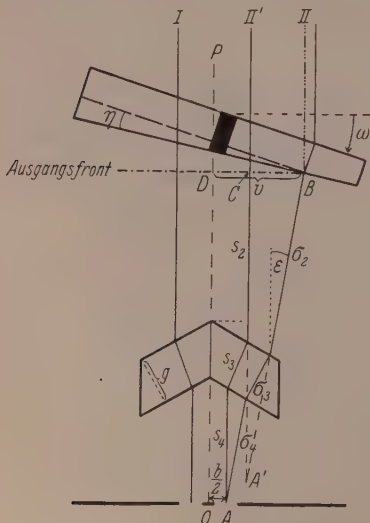


Abb. 6. Strahlengang im Interferometer.

dem Strahl II entsprechen wird. Erweitert man nun die Differenz $II - I$ zu $II - II' + II' - I$, so stellt offenbar $II' - I$ den „Luftwert“ der Anordnung vor, welcher, vom Keilwinkel der Küvette unabhängig, nur durch die Verschlussplatten¹⁾ bedingt ist; $II - II'$, welches die Wirkung des Keilfehlers der Küvette angibt, ist nun leicht zu berechnen.

Denken wir uns nämlich die Zerlegung der Küvette in planparalleles Stück und Keil so vorgenommen, daß die Keilspitze gerade Strahl II berührt²⁾, so ist die optische Weglänge von II' und II bis zur Wellenfront DB , welche gleichfalls durch die Keilspitze laufen soll, genau gleich. (Beide Strahlen laufen parallel durch Luft.)

Die Wegdifferenz wird also durch $\sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 \cdot (s_2 + s_3 + s_4)$ bedingt. Daß auch sie in erster Näherung Null wird, läßt sich zeigen, wenn man berücksichtigt, daß eine punktförmige Lichtquelle, welche man sich in A denkt und welche man durch eine planparallele Platte (Schwalbenschwanz) betrachtet, einer virtuellen Lichtquelle in A' äquivalent ist³⁾. Der Unterschied der obigen Lichtwege ist also gleich der Differenz der geraden Linien $A'C$ und $A'B$. Da nun $A'C$ die kürzeste mögliche Verbindung zwischen A' und einem Punkt der Wellenfront DB ist, so muß dort der erste Differentialquotient nach der Ablenkung zu Null werden, d. h. der Lichtwegunterschied zwischen II und II' beginnt als Potenzreihe nach ε entwickelt erst bei ε^2 , ist also bei den für unsere Küvette geltenden äußerst kleinen ε -Werten völlig zu vernachlässigen⁴⁾. Damit ist bewiesen, daß die Wirkung unseres Keiles insgesamt Null wird. Wir wollen diesen deshalb als „Nullkeil“ bezeichnen. Eine Drehung des Nullkeiles um seine auf II liegende Spitze ist gleichfalls ohne Einwirkung auf die Länge des Lichtwegs.

Für die Berechnung von Versuchen, bei denen die eine Kammerseite mit Luft gefüllt ist, genügt die Berücksichtigung des Nullkeiles. Im allgemeinen Fall, wo die Kammerseiten mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt sind, ist eine Ergänzung notwendig. Wir definieren als „Gegenkeil“ jenen, der den Nullkeil zu einer planparallelen Küvette ergänzt und dessen Spitze Strahl I berührt (Abb. 7a). Die

¹⁾ Eine Drehung oder ein Keilfehler der Epipede gibt Anlaß zu dem sogenannten „Leer“-Wert, der von der Füllung unabhängig ist und experimentell bestimmt wird.

²⁾ Das planparallele Stück ist entfernt zu denken.

³⁾ Bei Spiegelanordnung sind die Verhältnisse analog.

⁴⁾ Die Ablenkung ε hängt mit dem Keilwinkel η nach $\varepsilon = \eta (n_2 - n_1)$ zusammen.

Phasenverschiebung ist in diesem Fall $d(n_1 - n_0) \cdot f(\omega)$, wobei d die Dicke der planparallelen Küvette, $f(\omega)$ eine bereits früher abgeleitete Funktion des Drehwinkels ω bedeutet¹⁾.

Da die Wirkung des Nullkeiles Null ist²⁾, so kann der Wert $d(n_1 - n_0)f(\omega)$ lediglich dem Gegenkeil zugeschrieben werden.

Kombiniert man den Gegenkeil mit einem anderen Nullkeil (Brechungsindex an der Spitze = n_2), dessen Spitze nach der anderen Seite als der obige weist, so bleibt weiterhin der Gangunterschied unverändert (Abb. 7b).

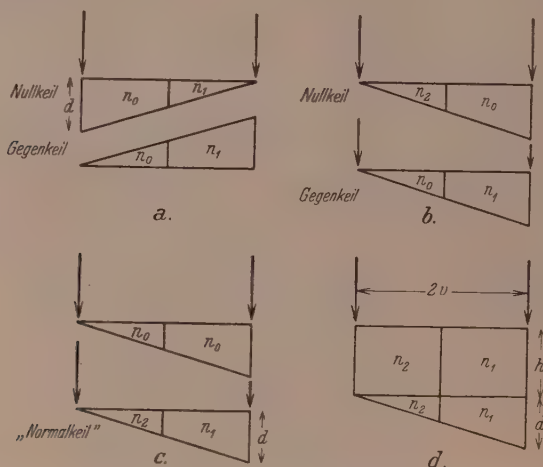


Abb. 7. Zusammensetzung einer Kammer mit Keilfehler aus einem planparallelen Stück und einem Keil.

Stellt man sich jetzt noch die Füllungen der linken Keilseiten ausgetauscht vor, was offenbar ebenfalls ohne Einfluß ist³⁾, so gelangt man zu Abb. 7c. Der obere Keil ist nun wieder wirkungslos, so daß der Beitrag des ursprünglichen Gegenkeiles, bei welchem die linke Hälfte mit Luft gefüllt war, auch bei Füllung dieser Seite mit einem Medium von beliebigem Brechungsindex nicht verändert wird. Für den so entstehenden „Normalkeil“ gilt wieder

$$\Gamma = d(n_1 - n_0) \cdot f(\omega).$$

¹⁾ W. GEFFCKEN, Z. Elektrochem. 37 (1931) 233. ²⁾ Man beachte, daß nur dann der Wert 0 auftritt, wenn der Strahl, der durch die breite Seite des Keils läuft, unabgelenkt bleibt. ³⁾ Man berücksichtige, daß ε stets sehr klein ist, so daß seitliche Verschiebungen des Strahles nichts ausmachen.

(In dieser Formel erscheint also nur der Brechungsindex der Füllung der dickeren Seite und der Brechungsindex des Außenmediums, nicht aber n_2 .) Durch Kombination des Normalkeiles mit einer ideal planparallelen Küvette erhält man, wie erwähnt, die reale Küvette (Abb. 7d).

Sie erzeugt offenbar den Gangunterschied

$$\Gamma = h(n_1 - n_2)f(\omega) + d(n_1 - n_0)f(\omega). \quad (9)$$

Es ist nun nur noch nötig, die Größen h und d zu berechnen. Bezeichnet man den Abstand der Strahlen I und II von der Mitte der Doppelblende mit v^1) und die Dicke der Küvette (senkrecht zu den Abschlußplatten) in der Mitte zwischen beiden Strahlen mit l , so gilt offenbar

$$d = \frac{2\tilde{\eta}v}{\cos \alpha} \quad (9a) \quad \text{und} \quad l = \frac{(h+d)+h}{2} = h + \frac{\tilde{\eta}v}{\cos \alpha} \quad (9b)$$

Damit wird Gleichung (9) unter Berücksichtigung des vom dem Keilfehler der Verschlußplatten herrührenden „Luftwertes“ \tilde{A} zu³⁾

$$\Gamma_{1-2} = \left\{ \left(l - \frac{\tilde{\eta}v}{\cos \alpha} \right) (n_1 - n_2) + 2 \frac{\tilde{\eta}v}{\cos \alpha} (n_1 - n_0) \right\} f(\omega) + \tilde{A} \quad (10)$$

$$= \left\{ l \Delta n_{1-2} + \frac{\tilde{\eta}v}{\cos \omega} (\Delta n_1 + \Delta n_2) \right\} f(\omega) + \tilde{A}.$$

Ist $\omega = 0$, d. h. steht die Küvette senkrecht zur Strahlrichtung, so gilt

$$\Gamma_{1-2} = l \Delta n_{1-2} + \tilde{\eta}v (\Delta n_1 + \Delta n_2) + \tilde{A}. \quad (11)$$

l bleibt offenbar bei einer Drehung der Kammer nur dann unverändert, wenn der Drehpunkt genau in der Mittellinie der Strahlen I und II liegt. Ist der Abstand von Drehpunkt und Mittellinie $= \delta$ und l_m die Dicke im Drehpunkt, so gilt

$$l_\omega = \pm \frac{1}{\cos \omega} \left(l_m + \frac{\tilde{\eta}\delta}{\cos \omega} \right). \quad (12)$$

Ist ω einmal 0° , dann 180° , so wird ihre Summe $2l_m$.

In \tilde{A} kann man auch jene Beiträge einrechnen, welche durch Ablenkung des Bezugstreifensystems durch die Verschlußplatten bedingt sind⁴⁾. Wie man leicht aus (11) ableiten kann, gilt für $\omega = 0$

$$\tilde{A} = \tilde{\xi} \Delta m (2v - b)^5), \quad (12a)$$

¹⁾ Wegen der Kleinheit von i sind beide Abstände praktisch gleich. ²⁾ Das > deutet die Richtung des Keilfehlers an. ³⁾ Vgl. S. 430. ⁴⁾ Auch die Strahlen des Bezugssystems laufen bei uns durch die Kammer (im Abstand b) hindurch. ⁵⁾ Der erste Klammerterm rührt von den Meßstrahlen, der zweite

worin ξ den Keilfehler beider Platten, Δm die Brechungsdifferenz der Platten gegen Luft bedeutet. Bei Drehung um 180° wird $\xi = -\xi$; also $\hat{A} = -\hat{A}$. Für den Abstand v von Strahl I und II findet man

$$v = \frac{b}{2} + g \sin \alpha \left(1 - \frac{\cos \alpha}{\sqrt{(m/n_0)^2 - \sin^2 \alpha}} \right). \quad (13)$$

v ist also abhängig von der Wellenlänge.

Drückt man (11) nach (8) in Streifenzahlen aus, so gilt

$$Q_{1-2} = \frac{\hat{l}}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_{1-2} + \frac{\hat{\eta} v}{\lambda_{\text{vak.}}} (\Delta n_1 + \Delta n_2) + \frac{\hat{A}}{\lambda_{\text{vak.}}}. \quad (14)$$

Als wichtige Unterfälle von (14) ergeben sich:

$$Q_{1-2} - Q_{2-1} = \frac{\hat{l}}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_{1-2} - \frac{\hat{l}}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_{2-1} = \frac{2\hat{l}}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_{1-2}. \quad (15)$$

Der Wert Q_{2-1} sei künftig als „Gegenwert“ zu Q_{1-2} bezeichnet. Kennzeichnet man die Luft durch den Index 0, so gilt:

$$Q_{0-0} = \frac{\hat{A}}{\lambda_{\text{vak.}}}. \quad (16)$$

Q_{0-0} ist der „Luftwert“ (siehe S. 431).

Sind beide Kammerhälften mit gleicher Flüssigkeit, z. B. 2, gefüllt, so gilt:

$$Q_{2-2} = \frac{2\hat{\eta} v}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_2 + \frac{\hat{A}}{\lambda_{\text{vak.}}}. \quad (17) \text{ „Lösungsmittelwert“}$$

Ist eine Kammerhälfte mit der Flüssigkeit 2, die andere mit Luft gefüllt, so gilt:

$$Q_{0-2} = -\frac{\hat{l}}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_2 + \frac{\hat{\eta} v}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_2 + \frac{\hat{A}}{\lambda_{\text{vak.}}}$$

und mit (16) und (17)

$$= -\frac{\hat{l}}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_2 + \frac{Q_{2-2} + Q_{0-0}}{2} \quad (18)$$

bzw.

$$Q_{2-0} = \frac{\hat{l}}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_2 + \frac{\hat{\eta} v}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_2 + \frac{\hat{A}}{\lambda_{\text{vak.}}} = \frac{\hat{l}}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_2 + \frac{Q_{2-2} + Q_{0-0}}{2}. \quad (18a)$$

Löst man (18) bzw. (18a) nach Δn_2 auf, so folgen die wichtigen Gleichungen:

$$\Delta n_2 = \frac{\lambda_{\text{vak.}}}{\hat{l}} \left(\frac{Q_{2-2} + Q_{0-0}}{2} - Q_{0-2} \right). \quad (19)$$

$$\Delta n_2 = \frac{\lambda_{\text{vak.}}}{\hat{l}} \left(Q_{2-0} - \frac{Q_{2-2} + Q_{0-0}}{2} \right). \quad (19a)$$

von den Vergleichsstrahlen her (vgl. Anmerkung 1). Ohne Benutzung von Epipeden wird $2v = b$ also $\hat{A} = 0$.

Von den Q -Werten in diesen Gleichungen sind, wie erwähnt, nur die Bruchteile unmittelbar meßbar.

In diesen Gleichungen enthalten die Werte für Q noch nicht die Beiträge, die von der Justierung der Epipede abhängen, und den sogenannten „Leerwert“ L bestimmen, den man bei herausgenommener Kammer erhält. Wäre dieser Leerwert zeitlich unveränderlich, so würde er sich, als additive Konstante zu allen Q -Werten, in (19) und (19a) herausheben. Es hat sich aber gezeigt, daß schon die Erschütterungen beim Aussetzen des Deckels genügen, um eine merkliche Änderung des Leerwertes zu bewirken. Diese Unsicherheit läßt sich indes eliminieren, wenn man immer mit zwei um 180° gedrehten Stellungen der Kammer mißt¹⁾.

Schreibt man nämlich unter Hinzufügung der additiven Konstante L (18) als

$$\bar{Q}_{0-2} = -\frac{\bar{l}}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_2 + \frac{\bar{Q}_{2-2} + \bar{Q}_{0-0}}{2} + L, \quad (20)$$

so gilt offenbar nach Drehung um 180°

$$\bar{Q}_{2-0} = \frac{\bar{l}}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_2 + \frac{\bar{Q}_{2-2} + \bar{Q}_{0-0}}{2} + L. \quad (20a)$$

Durch Subtraktion von (20a) und (20) folgt

$$\bar{Q}_{0-2} - \bar{Q}_{2-0} = -\frac{\bar{l} + l}{\lambda_{\text{vak.}}} \Delta n_2 + \frac{\bar{Q}_{2-2} - \bar{Q}_{2-2}}{2} + \frac{\bar{Q}_{0-0} - \bar{Q}_{0-0}}{2}. \quad (21)$$

Nennt man

$$\frac{\bar{Q}_{2-2} - \bar{Q}_{2-2}}{2} = \bar{Q}_{2-2} \quad (21a)$$

und

$$\frac{\bar{Q}_{0-0} - \bar{Q}_{0-0}}{2} = \bar{Q}_{0-0} \quad (21b)$$

und löst (21) nach Δn_2 auf, so folgt mit $\bar{l} + l = 2l_m$ unter der Einführung der tatsächlich meßbaren Streifenbruchteile \bar{q}_{0-2} :

$$\Delta n_2 = \frac{\lambda_{\text{vak.}}}{l_m} \left(\frac{\bar{Q}_{2-2} + \bar{Q}_{0-0}}{2} - \frac{\bar{q}_{0-2} - \bar{q}_{0-2}}{2} + \frac{\Delta Z}{2} \right) \quad (22)$$

bzw.

$$\Delta n_2 = \frac{\lambda_{\text{vak.}}}{l_m} \left(\frac{\bar{q}_{2-0} - \bar{q}_{2-0}}{2} - \frac{\bar{Q}_{2-2} + \bar{Q}_{0-0}}{2} + \frac{\Delta Z}{2} \right). \quad (22a)$$

¹⁾ Diese werden mit Null- bzw. 180° -Stellung, die entsprechenden Wegunterschiede bzw. Streifenzahlen mit \bar{l} und \bar{l} bzw. Q und \bar{Q} bezeichnet. Voraussetzung ist natürlich, daß bei der Drehung der Kammer keine Änderung des Leerwertes zu befürchten ist. Mehrfaches abwechselndes Photographieren in beiden Stellungen gab dafür hinreichende Gewähr.

Zur Bestimmung von Δn ist außer den Streifenbruchteilen in Null- und 180° -Stellung¹⁾ und der mittleren Kammerlänge l_m nur noch die Zahl $\Delta Z/2$ zu ermitteln. ΔZ ist eine ganze, praktisch stets positive Zahl.

Ein gewisser Nachteil der Gleichung (19) gegen die Gleichung (18) liegt darin, daß hier der Klammerausdruck nur auf ein Vielfaches von 0,5, dort von 1 bestimmt ist. Es ist deshalb zweckmäßig, zunächst die Klammer nach (19) bzw. (19a), wenn auch ungenau, auszurechnen und daraus festzustellen, ob ΔZ eine gerade oder ungerade Zahl ist.

Gleichung (14) läßt sich für den allgemeinen Fall einer Messung von Lösung gegen Lösungsmittel mit (16) und (17) zusammenfassen zu:

$$\Delta n_{1-2} = \frac{\lambda_{\text{vak.}}}{l} \frac{Q_{1-2} - Q_{2-2}}{1 + \frac{\lambda_{\text{vak.}}}{2l\Delta n_2} (Q_{2-2} - Q_{0-0})} = \frac{\lambda_{\text{vak.}}}{l_m} \frac{\frac{\bar{q}_{1-2} - \bar{q}_{2-2}}{2} - \bar{Q}_{2-2} + \frac{\Delta Z}{2}}{1 + \frac{\lambda_{\text{vak.}}}{2l_m\Delta n_2} (\bar{Q}_{2-2} - \bar{Q}_{0-0})}. \quad (23)$$

Die praktische Anwendung der hier entwickelten Formeln wird in der folgenden Arbeit anlässlich der Auswertung unserer Dispersionsmessungen an Wasser erläutert.

Zusammenfassung.

Bei den bisherigen Verfahren zur Messung der Dispersion von Flüssigkeiten und festen Körpern ist nur in den seltensten Fällen eine höhere Genauigkeit als eine Einheit der 4. Dezimale erreicht worden. Durch Verwendung RAYLEIGHscher Interferenzen in einem Spektrographen, läßt sich diese Genauigkeit wesentlich steigern. Für 1 mm Schichtdicke beträgt sie etwa $1 \cdot 10^{-5}$. Eine Grenze ist erst durch die Unsicherheit der Wellenlängen der benutzten Spektrallinien gegeben. Diese Meßgenauigkeit ist bei festen Körpern mit winzigen Meßstückchen erreichbar. Die von uns ausgearbeitete Apparatur wird eingehend beschrieben.

Zur Ausnutzung der hohen Meßgenauigkeit ist es jedoch unbedingt notwendig, die durch die unvermeidlichen Unvollkommenheiten der Meßkammern bedingten kleinen Verschiebungen der Interferenzbilder einwandfrei theoretisch zu beherrschen. Die von uns

¹⁾ Es ist wichtig, daß der durch (21a) und (21b) definierte „Lösungsmittelwert“ bzw. „Luftwert“ einmal klein und deshalb leicht und genau interpolierbar, zum anderen zeitlich nahezu unveränderlich ist, also nur selten bestimmt werden muß (vgl. Teil 2, S. 442f. und Abb. 4).

abgeleiteten Formeln gelten allgemein für jede Brechungsindexmessung mit dem RAYLEIGHschen Interferometer. Eine Vernachlässigung der Korrekturen stellt den Wert von Präzisionsmessungen in Frage.

Die Apparatur wurde im Jahre 1934 erbaut. Eine Veröffentlichung war aus äußeren Gründen erst heute möglich.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bereitstellung der Mittel zum Bau des Apparates zu ergebenstem Dank verpflichtet. Die Justus von Liebig-Stiftung unterstützte den einen von uns (A. K.) durch ein Stipendium. Auch ihr gilt unser bester Dank.

Physikalisch-chemisches Institut an der Universität München.

Die Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen.

Teil 2. Die Dispersion des Wassers im Sichtbaren und Ultraviolett.

Von

A. Krnis und W. Geffcken.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 4. 1. 40.)

Es wird die Dispersion des Wassers zwischen 0.668 und 0.212μ mit dem in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen „Spektralinterferometer“ mit einer Genauigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-5}$ gemessen. Für 74 verschiedene Wellenlängen werden die Werte der scheinbaren Brechung bei 25.00°C gegen gleichtemperierte Luft tabellarisch angegeben. Eine Abbildung zeigt die Abweichung der Meßwerte anderer Autoren gegen unsere eigenen.

Im Sichtbaren kann die Dispersion durch Interferometermessungen mit einer 1-cm-Kammer in Übereinstimmung mit Präzisionsmessungen des Bureau of Standards auf wenige Einheiten der sechsten Dezimale sichergestellt werden.

1. Einleitung.

Interferometrische Präzisionsmessungen im sichtbaren Gebiet an einigen Alkalihalogenidlösungen zeigten, daß die Molrefraktion im verdünnten Gebiet ein Maximum durchläuft und daß dagegen die Moldispersion annähernd linear mit der Konzentration abnimmt¹⁾. Die Konzentrationsgänge der Refraktion über 2 norm. und der Dispersion im ganzen Konzentrationsbereich haben gleiches Vorzeichen. Dieses Verhalten konnte an Hand von Dispersionsformeln so erklärt werden, daß der Dispersion-Konzentrationsgang auf einer der Konzentration proportionalen Verlagerung der langwelligen Eigenfrequenz des Halogens nach Ultraviolett beruht, daß dagegen für das Zustandekommen des Refraktionsganges weitere Banden maßgebend sein müssen, die sich nur summarisch in einem Glied der Dispersionsformel erfassen ließen²⁾. Die geringen Effekte in dem verhältnismäßig kleinen Bereich des sichtbaren Gebietes ließen aber die Konzentrationsabhängigkeit der Bandenparameter nur grob ermitteln. Ebenso konnten die wenigen für das Ultraviolett vorliegenden Messungen von LÜBBEN und GRUBE nur eine qualitative Bestätigung unserer Resultate abgeben³⁾.

1) A. KRUIS, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 13. 2) A. KRUIS und W. GEFFCKEN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 51. 3) A. KRUIS und W. GEFFCKEN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 70.

Um eine genauere Bandenanalyse durchführen zu können, nahmen wir interferometrische Messungen im Ultraviolett mit einem neuartigen Verfahren in Angriff¹⁾. Als Grundlage für unsere geplanten Untersuchungen an Lösungen führten wir zunächst mit einer Kammer von 1 mm Schichtdicke Messungen der Dispersion des Wassers im Wellenbereich von 0.67 bis 0.21μ aus. Sie sollten 1. die Brauchbarkeit unseres neuen Meßverfahrens dartun und 2. die

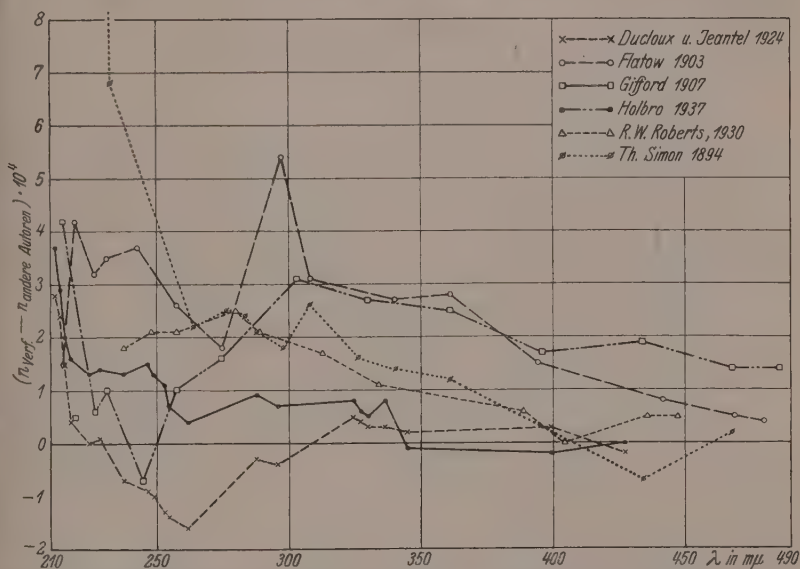


Abb. 1. Vergleich der Wasserbrechungsindices im Ultraviolett verschiedener Autoren mit den eigenen.

Dispersion des Wassers sicherstellen. In Abb. 1 haben wir die bis heute im Ultraviolett vorliegenden Dispersionsmessungen an Wasser graphisch zusammengestellt; aufgetragen wurden die Differenzen zwischen den interpolierten, eigenen Brechungsindexwerten und den auf 25° umgerechneten Werten der anderen Autoren²⁾. Die Umrechnung auf 25° geschah nach einer empirischen Beziehung von M. BAYEN³⁾. Die Abbildung zeigt, daß selbst die neuesten Messungen von HOLBRO

¹⁾ Vgl. die vorangehende Arbeit.

²⁾ H. TH. SIMON, Ann. Physik **53** (1894)

542. V. HOLBRO, Helv. phys. Acta **10** (1937) 431, die übrigen siehe Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN.

³⁾ M. BAYEN, C. R. Acad. Sci. Paris **206** (1938) 1254.

und die bisher als Standardwerte angesehenen Ergebnisse von DUCLAUX und JEANTET eine Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-5}$ nicht erreichen.

In der vorliegenden Arbeit werden unsere mit dem „Spektralinterferometer“ durchgeführten Dispersionsmessungen mitgeteilt. Da die Zahlenwerte eine durchschnittliche Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-5}$ besitzen, können die früher mit einer 10-mm-Kammer im Sichtbaren erhaltenen Werte, wie damals gefordert, nachgeprüft und richtiggestellt werden.

2. Ausführung einer Messung.

Das zur Messung benützte Wasser war mit Permanganat und KOH mit einem Quarkühler doppelt destilliert. Die Aufbewahrung geschah in mit Schliffen verschließbaren Gefäßen aus Jenaer Glas, die schon jahrelang nur diesen Zwecken dienten. Zur Füllung der verwendeten 1-mm-Kammer¹⁾ diente eine Pipette, die an die Einfüllöffnung angesetzt wurde. Die Oberflächenspannung zog dann das Wasser in die Kammer hinein und sorgte für eine tadellose Füllung. Das Entleeren wurde durch Ausschütteln unter Zuhilfenahme von Filtrierpapier bewirkt. Durch Durchsaugen von Luft konnte die Küvette nötigenfalls getrocknet werden.

Da die Kammer nicht keilfehlerfrei gebaut werden konnte, mußte eine Reihe von Zusatzaufnahmen gemacht werden, die eine strenge Elimination des Keilfehlereinflusses zuließen. So wurden Aufnahmen gemacht mit beiderseitig luftgefüllter, abwechselnd links bzw. rechts wassergefüllter²⁾ und schließlich beiderseitig wassergefüllter Küvette, jeweils mehrmals in Null- und 180°-Stellung.

Die Temperierung der Küvette ließ sich mit Hilfe eines in den Kammerhalter einsteckbaren Thermoelements verfolgen. Die Einstellung der Meßtemperatur (25°00') geschah dadurch, daß das Temperierwasser in einem besonderen Thermostaten so vorgeheizt wurde, daß die EMK des Thermoelements, dessen eine Lötstelle in einem anderen Thermostaten konstant auf 25°00' gehalten wurde, verschwand. Auf diese Weise konnte die Temperatur der Küvette bequem auf $\pm 0'03''$ reproduzierbar konstant gehalten werden. $\Delta n / \Delta t$ ist praktisch unabhängig von der Wellenlänge ungefähr $1 \cdot 10^{-4}$ ³⁾, so daß bei unserer Meßgenauigkeit von 0'02 Streifen, bereits eine Temperaturkonstanz von einigen Zehntel Grad genügt hätte.

¹⁾ Genaue Beschreibung der Meßapparatur Teil 1, S. 417 ff. ²⁾ In den Tabellen 2 bis 4 als *LW* bzw. *WL* gekennzeichnet. ³⁾ Nach der Formel von M. BAYEN, loc. cit.

Bei jeder Kammerfüllung und -stellung mußten mehrere Aufnahmen mit verschiedener Belichtungszeit (1 bis 15 Minuten) gemacht werden, damit die verschieden starken Linien mit geeigneter Intensität zur Abbildung gelangten. Die Spaltöffnung betrug 4 bis 5 Hundertstel mm. Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus zwei Aufnahmeserien. Jedes obere von zwei Streifensystemen stellt das „Meßsystem“ dar, dessen Verschiebung gegen das untere „Bezugssystem“ die Streifenbruchteile ergibt. Die Ausmessung der Platten geschah mit einem Meßmikroskop, mit dem sich 0'005 mm reproduzierbar

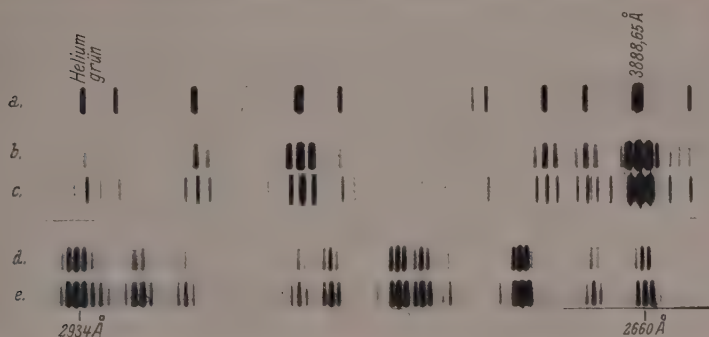


Abb. 2. Ausschnitt aus Interferenzspektren.

a = Heliumspektrum ohne Doppelblende. *b* = Heliumspektrum mit Doppelblende. *c* = Heliumvergleichsspektrum mit Mehrfachblende. *d* und *e* = Silberfunkenspektrum mit Doppelblende bei verschiedenen Belichtungen. 4'5 fache Vergrößerung.

ablesen ließen¹⁾. Zur Erleichterung der Messung der Streifenverschiebung benutzten wir ein Okularmikrometer mit Doppelstrichmarken verschiedenen Abstandes, mit denen die jeweils verschieden dicken Interferenzstreifen eingeschlossen werden konnten.

3. Auswertung und Ergebnisse der Messungen.

Da die Streifenbreite von der Lage des Interferenzstreifens abhängt (vgl. Abb. 3 und Teil 1, S. 427), wurde zur Ermittlung der Streifenbruchteile folgendes einfache Verfahren eingeschlagen. Man

¹⁾ Das Meßmikroskop wurde von Herrn V. MACH, Kirchseeon bei München, gebaut. Die Ausmessung verdanken wir Fräulein H. ENDER.

trägt für eine bestimmte Wellenlänge als Ordinate den Abstand der einzelnen Meßstreifen vom mittleren Vergleichsstreifen in Skalenteilen des Mikrometers, als Abszisse die Nummer der Meßstreifen 1, 2 usw. auf. Der gesuchte Streifenbruchteil ergibt sich dann aus dem Abszissenwert des Schnittpunktes der schwach konkav gegen die Abszisse gekrümmten Kurve mit der Ordinate 0 Skalenteile. Die Ablesegenauigkeit von 1 bis 2 Hundertstel Streifen entspricht durchaus der Reproduzierbarkeit der Messungen, wie Tabelle 1 zeigt.

Die Auswertung der gefundenen Streifenbruchteile erfolgt nach den in der vorstehenden Mitteilung abgeleiteten Formeln. Zunächst werden

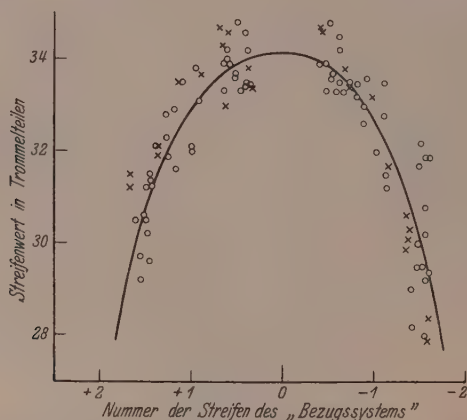


Abb. 3. Beispiel der Abhängigkeit der Streifenbreite von der Streifenlage.

die als „Luft“- und „Lösungsmittelwert“ eingeführten Größen Q_{0-0} und Q_{2-2} in den Gleichungen (21b) und (21a) ermittelt. Die ganzen Streifenzahlen von $Q_{0-0} = (\hat{A} - \hat{A})/2 \lambda_{\text{vak.}}$ lassen sich auf Grund folgender Überlegung leicht eindeutig bestimmen. Da der Wert von \hat{A} von der Winkelablenkung durch die Verschlußplatten abhängt und deshalb proportional dem Brechungsindex derselben mit steigender Frequenz zunimmt, so muß Q_{0-0} gegen $1/\lambda$ aufgetragen eine nach aufwärts gebogene und durch den Koordinatenursprung laufende Linie ergeben. Eine weitere Möglichkeit Q direkt zu bestimmen beruht auf der Tatsache, daß das Interferenzbild bei Verschiebung durch einen homogenen Keil stets symmetrische Helligkeitsverteilung besitzt. Die Verschiebung des Mittelstreifens ergibt also unmittelbar Q . Die

Tabelle 1. Beispiel eines Aufnahmeprotokolls.

Cu-Funke (28. III. 35). $\lambda = 2769 \cdot 66_6 \text{ \AA}$					Ag-Funke (11. VII. 35). $\lambda = 2535 \cdot 30 \text{ \AA}$				
Nr.	Füllung	Kammer- stellung	Belich- tungs- zeit Min.	Streifen- bruch- teile · 100	Nr.	Füllung	Kammer- stellung	Belich- tungs- zeit Min.	Streifen- bruch- teile · 100
2	Beide	<i>N</i>	10	60	2	Beide	<i>N</i>	2	34
3		180	7	02	3		<i>N</i>	15	35
4		180	15	02	4		180	2	36
5	hälften:	<i>N</i>	10	61	5	Seiten:	180	15	40
6	Luft	180	15	02	6	Wasser	<i>N</i>	2	37
7		<i>N</i>	7	60	7		<i>N</i>	15	39
8	Linke	<i>N</i>	3	18	8		180	10	41
9	Seite:	<i>N</i>	10	23	9		<i>N</i>	10	38
11	Luft	180	10	88	10	Linke	<i>N</i>	2	39
12	Rechte	<i>N</i>	8	21	11	Kammer-	<i>N</i>	15	40
13	Seite:	180	3	86	12	hälfte:	180	2	04
14	Wasser	180	12	85	13	Wasser	180	15	05
15		<i>N</i>	10	19	14		<i>N</i>	2	38
17	Beide	<i>N</i>	7	51	15	Rechte	<i>N</i>	15	40
18		180	10	00	16	Kammer-	180	2	05
19	Seiten:	<i>N</i>	7	54	17	hälfte:	180	15	06
20	Wasser	180	7	00	18	Luft	<i>N</i>	2	35
21		<i>N</i>	10	55	19		<i>N</i>	15	40

gefundenen Werte von Q_{0-0} sind in Abb. 4 gegen $1/\lambda$ aufgetragen. Mit den Apparatkonstanten errechnet sich nach Formel (12a) ein Keilfehler der Platten zu 2·7 Sekunden. Die Abweichung der Meßpunkte von der mit diesem Keilwinkel berechneten Kurve 1 übersteigt nur in wenigen Fällen 0·03 Streifen.

Ähnliches wie für die Ermittlung von Q_{0-0} gilt für die Berechnung von Q_{2-2} (Kurve 2). Man sieht, daß die Kurven während eines halben Jahres etwas gewandert sind, was auf einer Quellung des Kittes beruhen dürfte. Die ausgezogenen Kurven sind mit den angegebenen Keilwinkeln berechnet. Auch hier ist die maximale Abweichung der Meßpunkte von der Kurve nur 0·03 Streifen. Aus der Abb. 4 kann man auch ersehen, daß bei unserer Kammer der Keilfehler der Verschußplatten und der der Flüssigkeitsschicht in derselben Richtung wirkt.

Zur Berechnung der Wasserbrechungsindices formen wir Gleichung (22) bzw. (22a) um, indem wir den Brechungsindex n' des Wassers gegen gleich temperierte Luft von 760 mm Druck einführen. Berücksichtigen wir ferner, daß bei den Wasserdispersions-

messungen die eine Kammerseite mit Luft eines mittleren Barometerstandes von 720 mm gefüllt war, und daß die Wellenlängenangaben sich auf Luft von 15° C und 760 mm beziehen, so erhalten wir

$$\frac{\Delta Z}{2} + \frac{\bar{Q}_{2-2} - \bar{Q}_{0-0}}{2} - \frac{\bar{q}_{0-2} - \bar{q}_{0-2}}{2} = Q = \frac{l_m}{\lambda_{\text{Luft}}} \{n' - 1 + 0.0482(n_0 - 1)\}. \quad (1)$$

n_0 bedeutet den Brechungsindex der Luft bei 0° und 760 mm Druck. Die Dispersionsmessungen an Luft verschiedener Autoren differieren

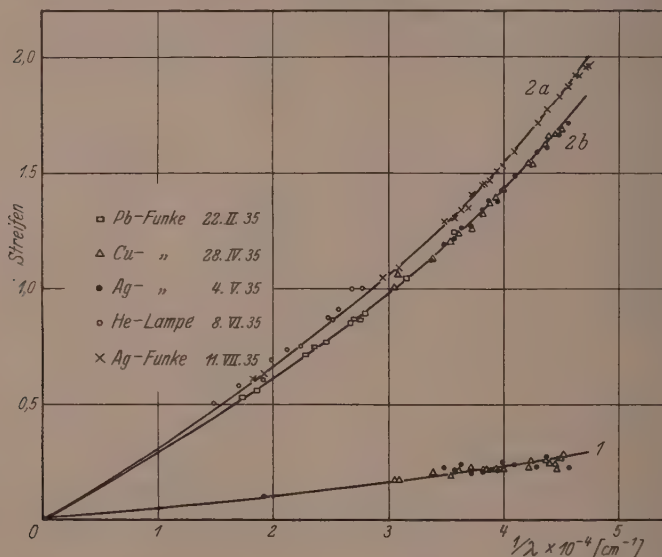


Abb. 4. Streifenverschiebungen bei beiderseitig wasser- bzw. luftgefüllter Kammer.

Ausgezogene Kurve 2a	berechnet mit $\tau = 22.0$ Sekunden	} Wasser—Wasser
" " 2b	" " $\tau = 20.0$ "	
" " 1	" " $\tau = 2.7$ "	
		Luft—Luft.

selten mehr als um $1 \cdot 10^{-6}$. Sie sind also für unsere Zwecke ausreichend genau, so daß wir zur Ermittlung von $n_0 - 1$ die in LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. II, S. 960 angegebenen Interpolationsformeln benutzen können.

Formel (1) enthält drei Unbekannte, von denen l_m und n' schon annähernd bekannt sind. Die Genauigkeit der in der Literatur angegebenen n' -Werte beträgt mindestens $1 \cdot 10^{-4}$, die von l_m ist auf Grund direkter mechanischer Messungen auf etwa 0.01 zu veran-

schlagen¹⁾. Mit Hilfe der gemessenen Streifenbruchteile lassen sich die Brechungsindices durch folgendes Verfahren präzisieren bzw. ermitteln. Unter Benutzung der schon bekannten n' -Werte werden die Werte ΔZ durch Ausprobieren so bestimmt, daß sich für die wirksame Kammerlänge l_m für sämtliche Wellenlängen ein konstanter Wert ergibt. Zunächst wurde die Rechnung für das sichtbare Gebiet einer der He-Meßreihen durchgeführt. Für die übrigen Meßreihen war ΔZ im allgemeinen nur um ± 1 verschieden. Den richtigen Wert erhält man leicht, wenn man für eine gegebene Wellenlänge das

Tabelle 2. Brechungsindex n'_W des Wassers bei 25°00' bezogen auf gleichtemperierte Luft von 760 mm Druck.

Messungen mit der He-Lampe.

Art der Kammer- füllung	LW ²⁾ 4. III. 35	LW 7. VI.	LW 8. VI.	WL ²⁾ 10. VII. 35	Q_{Mittel}	n'_W	Mittlerer Fehler d. Mittels $\pm \Delta \cdot 10^6$
$\lambda_{\text{Luft in Å}}^3)$	Q						
6678·14 ₉	—	428·77 ₇	428·78 ₇	428·78 ₅	428·78 ₃	1·33039 ₁	4
5875·6 ₂	490·52 ₃	490·53 ₈	490·52 ₈	490·54 ₈	490·53 ₄	1·33255 ₁	4
5015·67 ₅	580·37 ₁	580·36 ₀	580·35 ₀	580·38 ₄	580·36 ₅	1·33586 ₇	4
4713·14 ₃	620·50 ₀	620·50 ₇	620·48 ₇	620·49 ₈	620·49 ₀	1·33743 ₃	2
4471·47 ₉	656·93 ₃	656·92 ₅	656·92 ₈	656·93 ₅	656·93 ₀	1·33892 ₇	1
4387·93 ₁	670·55 ₇	670·61 ₁	—	—	670·58 ₄	1·33950 ₇	13
4026·18 ₉	737·13 ₉	737·12 ₇	737·11 ₅	737·12 ₉	737·12 ₈	1·34243 ₁	3
3964·73 ₂	749·89 ₆	749·83 ₄	749·83 ₉	—	749·85 ₆	1·34302 ₆	11
3888·64 ₉	766·19 ₂	766·19 ₈	766·20 ₅	766·21 ₀	766·20 ₁	1·34377 ₈	1
3705·00 ₄	—	—	809·06 ₉	809·02 ₇	809·04 ₃	1·34585 ₉	11
3613·64 ₀	—	832·22 ₇	832·22 ₇	832·24 ₁	832·23 ₂	1·34699 ₇	2
3447·59 ₀	—	—	—	878·29 ₃	878·29 ₃	1·34937 ₄	—
3203·14	956·98 ₀	—	—	956·96 ₇	956·97 ₈	1·35368 ₁	2

Zur Berechnung von l_m

n'_W	l_m
TILTON u. TAYLOR	
1·33039 ₈	0·86663 ₈
1·33255 ₅	0·86664 ₄
1·33586 ₀	0·86667 ₂
1·33743 ₅	0·86666 ₀
1·33892 ₅	0·86666 ₀

Mittel: 0·86665₅
 $\pm 1·96/100 \text{ } ^\circ_{\text{oo}}$

¹⁾ Gemessen wurden $0·860 \pm 0·01 \text{ mm}$. ²⁾ Vgl. Anm. 2, S. 440. ³⁾ Den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen.

Verhältnis von Q für zwei Meßreihen bildet, welches sich nach (1) wie die wirksamen l_m -Werte¹⁾ verhält, also wellenlängenunabhängig ist. Die Streifenzahlen der verschiedenen Meßreihen wurden nun auf ein gemeinsames l_m umgerechnet und gemittelt. Mit den erhaltenen Mittelwerten berechneten wir dann nach (1) aus den bereits zur Berechnung von Q benutzten Literaturwerten von n' einen endgültigen Mittelwert für l_m . Wir entnehmen also diese Apparatkonstante zwar aus fremden Messungen, schalten jedoch deren unsystematische Fehler durch die besondere Art der Mittelung weitgehend aus.

In Tabelle 2 sind unsere Ergebnisse mit der Heliumlampe zusammengestellt. Die Übereinstimmung der verschiedenen Meßreihen ist ausgezeichnet. Zur Ermittlung von Q und damit von l_m benutzten wir die jüngsten, genauen n' -Messungen von TILTON und

Tabelle 3. Brechungsindex n'_W des Wassers bei 25°00'.

Messungen mit Ag-, Pb- und Cu-Funke.

Kammer- füllung	<i>LW</i> 4. V. 35	<i>WL</i> 11. VII.	<i>Q</i> _{Mittel}	<i>n'</i> _W	Kammer- füllung	<i>LW</i> 22. II. 35	<i>n'</i> _W
<i>Ag</i> -Funke <i>λ</i> _{Luft} ²⁾	<i>Q</i>				<i>Pb</i> -Funke <i>λ</i> _{Luft}	<i>Q</i>	
5209 ₃	557'64 ₃	557'66 ₃	557'65 ₁	1'3350 ₆	5608'8	515'32	1'33346 ₇ *
3382 ₈	—	898'17 ₅	898'17 ₅	1'3504 ₂	5372'4	539'35 ₇	1'33431 ₈
3280'6 ₇	—	930'88 ₀	930'88 ₀	1'35221 ₀	4386'9 ₄	670'81 ₂	1'33952 ₀
2873'6 ₂	1091'63 ₂	1091'64 ₀	1091'63 ₆	1'36178 ₈	4245'1	695'37	1'34057 ₃
2815'5 ₇	1119'76 ₄	—	1119'76 ₄	1'36361 ₃	3739'95 ₀	800'54 ₅	1'34542 ₉
2799'7 ₀	1127'65 ₇	1127'70	1127'67 ₈	1'36411 ₈	3683'4 ₄	814'44	1'34611 ₆
2756'4 ₈	1150'19 ₇	1150'23	1150'21 ₃	1'36566 ₁	3639'5 ₈	825'57 ₇	1'34666 ₉
2743'9 ₂	1156'69 ₀	1156'69 ₀	1156'69 ₀	1'36604 ₃	3572'73 ₉	843'14 ₄	1'34754 ₅
2712'0 ₇	—	1174'02	1174'02	1'36721 ₇	3176'5	966'92	1'35436 ₆ *
2681'3 ₈	1191'29	1191'23	1191'26	1'36839 ₃	3137'8	980'80 ₇	1'35507 ₁
2614'5 ₆	1230'69 ₅	—	1230'69 ₅	1'37110 ₄ *	2873'3 ₂	1091'44 ₃	1'36181 ₉
2606'1 ₄	1236'09	—	1236'09	1'37153 ₀	2833'0	1110'65 ₃	1'36303 ₀
2580'7 ₇	1252'0 ₂	1252'10	1252'06	1'37266 ₇	2823'19	1115'59	1'36337 ₃
2535'3 ₀	1281'96	1281'96	1281'96	1'37484 ₃	2802'00	1126'17	1'36406 ₇
2506'6 ₃	1301'71	1301'71	1301'71	1'37631 ₄	2663'1	1201'28	1'36910 ₇
2437'8 ₁	1351'98 ₈	1351'98 ₈	1351'98 ₈	1'38011 ₈	2614'2 ₀	1230'72 ₃	1'37120 ₀ *
2331'4 ₀	1439'43	1439'51	1439'47	1'38704 ₉	2577'2	1253'87	1'37283 ₉ *
2324'6 ₈	1445'4 ₆	1445'5 ₃	1445'49 ₅	1'38754 ₉	2476'3 ₃	1322'74 ₉	1'37792 ₃
2280'0 ₃	1486'75	1486'75	1486'75	1'39095 ₃	/		
2229'5 ₈	1537'05 ₆	1537'05 ₅	1537'05 ₅	1'39523 ₈			
2186'8 ₁	1584'06 ₉	1584'07	1584'07	1'39951 ₄ *			
2166'5 ₈	—	1606'11	1606'11	1'40132 ₅			
2145'6 ₉	—	1631'10	1631'10	1'40364 ₀			
2120'4 ₅	—	1662'77	1662'77	1'40663 ₇			

¹⁾ Vgl. die vorstehende Mitteilung, S. 433. ²⁾ Entnommen KAYSER-KONEN, Handbuch d. Spektroskopie, Bd. VII, 1924, S. 31 und Bd. VIII, 1932, S. 11.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Kammer- füllung	<i>LW</i> 28. IV. 35	<i>WL</i> 13. VII.	<i>Q</i> _{Mittel}	<i>n'</i> _{<i>W</i>}
<i>Cu</i> -Funke <i>λ</i> _{Luft} ¹⁾	<i>Q</i>			
3273'95 ₇	933'10 ₇	933'14	933'12 ₂	1'35233 ₉
3247'54 ₀	942'02 ₇	942'05 ₃	942'04 ₀	1'35283 ₃
2961'16 ₅	1052'12 ₃	1052'13 ₇	1052'13 ₀	1'35932 ₀
2824'37 ₀	1115'39 ₉	1115'39 ₈	1115'39 ₉	1'36333 ₀
2689'29 ₉	1186'66 ₃	—	1186'66 ₃	1'36805 ₃
2618'26 ₆	1228'51	1228'54	1228'52 ₆	1'37097 ₇ *
2609'16	—	1234'18	1234'18	1'37138 ₀
2590'52 ₈	1245'7 ₃	—	1245'7 ₃	1'37218 ₈
2544'80 ₉	1275'48 ₉	1275'49	1275'49 ₀	1'37431 ₃
2506'27 ₀	1301'83 ₃	1301'81 ₅	1301'82 ₄	1'37629 ₆
2369'88 ₇	1406'30 ₉	1406'30 ₀	1406'30 ₅	1'38437 ₃
2356'63 ₈	1417'52	—	1417'52	1'38527 ₇
2294'36 ₄	1473'16 ₀	1473'18 ₅	1473'17 ₂	1'38982 ₂ *
2276'25 ₃	1490'37 ₄	1490'37	1490'37 ₂	1'39125 ₀
2246'99 ₅	1519'20 ₅	1519'18	1519'19	1'39369 ₉
2242'61 ₃	1523'61 ₃	1523'63 ₅	1523'62 ₅	1'39407 ₃
2218'10 ₀	1549'07 ₀	1549'07 ₀	1549'07 ₀	1'39628 ₀
2210'25 ₉	1557'41 ₀	1557'39 ₀	1557'40 ₀	1'39700 ₂
2179'39 ₉	1591'39	—	1591'39	1'40000 ₃
2126'02 ₈	1655'81	—	1655'81	1'40600 ₃

TAYLOR²⁾. Die Absolutwerte der amerikanischen Autoren stimmen ausgezeichnet mit denen früherer Messungen überein. Die Schwankungen der einzelnen l_m -Werte von etwa 0'02⁰/₀₀ entsprechen der Genauigkeit³⁾ unserer Brechungsindices von $1 \cdot 10^{-5}$ ²⁾. Aber selbst wenn noch frühere weniger genaue Brechungsindexmessungen zur Berechnung herangezogen werden, ergeben sich dieselben ganzen Streifenahlen. Zur Berechnung der Streifenahlen im Ultraviolett wurde n' schrittweise graphisch aus dem Verlauf von $n' - 1$ gegen $1/\lambda^2$ extrapoliert.

An Hand dieser Kurve konnte dann auch jeweils das n' für die Wellenlänge des Kupfer-, Silber- und *Pb*-Funkens interpoliert werden und damit neben den entsprechenden ganzen Streifenahlen, die für die betreffenden Meßreihen wirksamen Kammerlängen ermittelt werden⁴⁾. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

¹⁾ Entnommen KAYSER-KONEN, Handbuch d. Spektroskopie, Bd. VIII₁. 1932, S. 615. ²⁾ L. W. TILTON und J. K. TAYLOR, Bur. Stand. J. Res. **20** (1938) 419.

³⁾ Von der Ungenauigkeit des Absolutwertes ist abzusehen. ⁴⁾ Besser wäre es wohl gewesen, jeweils eine Aufnahme mit *He*-Licht bei gleicher Kammerfüllung durchzuführen.

Tabelle 4. Wasserbrechungsindices bei 25°00' im Sichtbaren. $l_m = 9.9877_g \text{ mm} \pm 1.5/100.0/_{100}$.

Kammerfüllung	Q								Q_{Mittel}	n'_W	Mittlerer Fehler des Mittels $\pm \Delta \cdot 10^7$
	LW	LW	LW	LW	LW	LW	LW	LW			
λ_{Luft}											
He 6678 ¹⁴ ₉	4941 ⁶²	4941 ⁶³	4941 ⁶²	4941 ⁶²	4941 ⁶⁴	4941 ⁶⁷	4941 ⁶³	4941 ⁶³	4941 ⁶³	1.330399 ₃	5
H 6562 ⁷ ₉	5032 ⁷³	5032 ⁶⁹	5032 ⁷²	5032 ⁶⁷	5032 ⁶⁷	—	5032 ⁷²	5032 ⁷⁰	5032 ⁷⁰	1.330675 ₇	7
Cd 6438 ⁴⁶⁹ ₆	5134 ⁶⁶	5134 ⁵⁸	5134 ⁶⁵	5134 ⁵⁶	5134 ⁶⁰	5134 ⁶³	5134 ⁶⁵	5134 ⁶²	5134 ⁶²	1.330981 ₀	9
He 5875 ⁶²	5653 ¹²	5653 ¹⁹	5653 ¹²	5653 ¹⁷	5653 ¹¹	5653 ²⁴	5653 ¹⁷	5653 ¹⁶	5653 ¹⁶	1.332550 ₁	10
Hg 5790 ⁶⁶	5741 ⁰⁰	5740 ⁹¹	5740 ⁹⁸	5740 ⁹³	5740 ⁹³	5740 ⁹³	5740 ⁹⁸	5740 ⁹⁴	5740 ⁹⁴	1.332831 ₃	7
Hg 5769 ⁶⁰	5763 ⁰⁰	5762 ⁹¹	5762 ⁹⁸	5762 ⁹³	5762 ⁹³	5762 ⁹³	5762 ⁹⁸	5762 ⁹⁴	5762 ⁹⁴	1.332891 ₂	8
Hg 5460 ⁷³	6108 ⁸⁶	6108 ⁸⁰	6108 ⁸³	6108 ⁷⁸	6108 ⁷⁷	6108 ⁷⁶	6108 ⁸⁰	6108 ⁸⁰	6108 ⁸⁰	1.333978 ₉	7
Cd 5085 ⁸² ₂	6589 ⁷⁰	6589 ⁶⁶	6589 ⁶⁹	6589 ⁶⁵	6589 ⁶⁴	6589 ⁶²	6589 ⁶¹	6589 ⁶⁵	6589 ⁶⁵	1.335533 ₀	6
He 5015 ⁶⁷ ₅	6688 ²⁶	6688 ³⁸	6688 ²⁷	6688 ³⁵	6688 ²¹	6688 ³⁹	6688 ³⁴	6688 ³²	6688 ³²	1.335861 ₀	13
H 4861 ³² ₇	6916 ⁵⁰	6916 ⁵¹	6916 ⁵²	6916 ⁵⁹	6916 ⁴⁷	—	6916 ⁴⁸	6916 ⁵¹	6916 ⁵¹	1.336631 ₂	8
Cd 4799 ⁹¹ ₁	7011 ⁸⁰	7011 ⁷⁴	7011 ⁸⁰	7011 ⁷⁵	7011 ⁷¹	7011 ⁷⁵	7011 ⁷¹	7011 ⁷⁴	7011 ⁷⁴	1.336954 ₈	7
He 4713 ¹⁴ ₃	7150 ⁹⁰	7151 ⁰³	7150 ⁹³	7151 ⁰⁰	7150 ⁹⁶	7150 ¹⁶	7150 ⁹⁸	7150 ⁹⁸	7150 ⁹⁸	1.337434 ₁	20
Cd 4678 ¹⁵	7208 ⁹⁰	7208 ⁸³	7208 ⁹¹	7208 ⁸³	7208 ⁸⁰	7208 ⁸²	7208 ⁷⁷	7208 ⁸³	7208 ⁸³	1.337638 ₃	9
He 4471 ⁴⁷ ₆	7570 ⁵⁸	7570 ⁶⁹	7570 ⁶²	7570 ⁶⁷	7570 ⁶⁰	7570 ⁶⁹	7570 ⁷³	7570 ⁶⁶	7570 ⁶⁶	1.338920 ₂	9
Hg 4358 ³⁴ ₃	7785 ²⁹	7785 ²⁷	7785 ²⁸	7785 ³²	7785 ³²	7785 ²⁹	7785 ³⁷	7785 ³¹	7785 ³¹	1.339711 ₁	7

Die Übereinstimmung der Werte untereinander beträgt etwa 1 bis $2 \cdot 10^{-5}$, so daß unsere Werte heute als die genauesten anzusehen sind und für eine weitere Präzisierung als Standardwerte gelten können. Größere Abweichungen von der Kurve sind in Tabelle 3 durch * hervorgehoben. Sie rühren wohl von einer Unsicherheit der Wellenlängenangabe her.

4. Frühere Brechungsindexmessungen im sichtbaren Gebiet.

Bei der Auswertung früherer Messungen mit einer 1-cm-Kammer standen uns seinerzeit¹⁾ als genaueste, noch unveröffentlichte n' -Messungen von PESCE zur Verfügung. Schon damals wurde betont, daß eine eventuelle Fälschung der ganzen Streifenzahlen und der wirkamen Kammerlänge durch unbekannte systematische Fehler der vorhandenen Brechungsindices durch Messungen mit einer 1-mm-Kammer festgestellt und behoben werden könnten (siehe Anm. 4, S. 34 der zitierten Arbeit). Ein Vergleich unserer damaligen Zahlenwerte mit den neuen, im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilten zeigt nun

Tabelle 5. Einfluß der Korrektur der Wasserdispersion auf die Äquivalentdispersion $\mathfrak{D} = R_{4358} - R_{6678}$.

Salz	$\Delta \mathfrak{D} \cdot 10^4$	$\Delta \mathfrak{D} / \mathfrak{D}$ in ‰
<i>NaCl</i>	6	2
<i>KCl</i>	9	2·5
$\frac{1}{2}$ <i>SrCl</i> ₂	5	1·3
<i>NH</i> ₄ <i>NO</i> ₃	13	2·1
$\frac{1}{2}$ <i>Na</i> ₂ <i>SO</i> ₄	4	2·8

tatsächlich, daß die PESCESchen Messungen einen systematischen Fehler besitzen müssen. Allerdings läßt sich auf Grund unserer neuen Messungen nicht sicher entscheiden, ob die damals erhaltenen Streifenzahlen nur um ein oder zwei Streifen zu erhöhen sind. Legt man indes die Messungen von TILTON und TAYLOR zugrunde, so ergibt sich nur dann eine ausgezeichnete Konstanz der wirkamen Kammerlänge, wenn die Streifenzahlen um zwei erhöht (l_m entsprechend erniedrigt) werden. Die maximale Abweichung vom Mittelwert beträgt nur noch (nach Tabelle 4b) $0\cdot015\text{‰}$, was vermutlich schon der Unsicherheit der Δn -Werte von TILTON und TAYLOR entspricht bzw. davon herrührt, daß unsere Meßgenauigkeit bei einigen Linien

¹⁾ A. KRUIS, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 13.

(D_3 und $He_{\text{viol.}}$) geringer als bei den übrigen ist. Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Gegenüber den früher mitgeteilten Zahlen ergibt sich eine Verkleinerung der Dispersion zwischen He_{rot} und $Hg_{\text{viol.}}$ um 0,045. Dadurch erfahren die früheren Werte für die Äquivalentrefraktion und -dispersion der untersuchten Elektrolytlösungen eine von der Konzentration unabhängige, nur geringfügige Zunahme¹⁾. Die gezogenen Schlüsse werden dadurch in keiner Weise beeinflußt.

Die Verwertung der Meßergebnisse zu einer physikalisch begründeten Dispersionsformel ist beabsichtigt. Sie wird wegen der großen Zahl der Meßpunkte eine ausgezeichnete Kontrolle für die Zuverlässigkeit unserer Messungen sein. Vermutlich gelingt es dabei, die Wellenlängen gewisser Spektrallinien genauer festzulegen.

¹⁾ Vgl. A. KRUIS, loc. cit., S. 22 und Tabelle 5.

Die thermischen und calorischen Differenzeffekte des Ortho- und Parawasserstoffs.

(Zugleich Entgegnung auf eine Bemerkung von COHEN und UREY
zu einer früheren Arbeit des Verfassers zum gleichen Thema¹⁾.)

Von

Klaus Schäfer.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 1. 40.)

Im Rahmen einer Entgegnung auf eine Bemerkung von COHEN und UREY zu einer früheren Arbeit des Verfassers über calorische und thermische Unterschiede des o - H_2 und p - H_2 , sowie des o - D_2 und p - D_2 wird gezeigt, daß sämtliche Differenzeffekte ganz im Sinne der früheren Arbeit auf die Wirkung eines inneren Feldes zurückgeführt werden können, und daß die Abweichungen meiner früheren Theorie vom experimentellen Befund, wie es schon in der ersten Arbeit vorgeschlagen worden war, durch die naturnotwendige Temperaturabhängigkeit dieses inneren Feldes bedingt sind. Die eingehendere Berechnung dieser Temperaturabhängigkeit ist hier gegeben. Die thermischen und calorischen Unterschiede beruhen daher lediglich auf einem verschiedenen Orientierungszustand im Ortho- und Parawasserstoff. Eine Verschiedenheit der Molekularkräfte (VAN DER WAALSSchen Kräfte) ist im Gegensatz zu COHEN und UREY nicht das Entscheidende.

1. Einleitung.

Vor einigen Monaten erschienen nahezu gleichzeitig zwei Arbeiten über das thermische Verhalten der Ortho- und Paramodifikationen des leichten und schweren Wasserstoffes, die eine von COHEN und UREY²⁾ und die andere vom Verfasser³⁾. Die Deutung des Dampfdruckunterschiedes der Wasserstoffmodifikationen ist in den beiden Arbeiten verschieden.

In der thermodynamischen Behandlung des Problems deckt sich meine Auffassung mit der von COHEN und UREY, insoweit der Dampfdruckunterschied auf eine Verschiedenheit der Verdampfungswärmen L_T der Modifikationen bei der gerade betrachteten Temperatur zurückgeführt wird. Die Ursache dieses Unterschiedes sehen COHEN und UREY in einer Verschiedenheit der zwischenmolekularen

¹⁾ Infolge äußerer Umstände war es mir nicht möglich, eher zu der Bemerkung von COHEN und UREY Stellung zu nehmen. ²⁾ K. COHEN und H. C. UREY, J. chem. Physics 7 (1939) 157 (hinfort mit I bezeichnet. ³⁾ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 380 (hinfort mit II bezeichnet).

Kräfte zwischen zwei Para- bzw. zwei Orthomolekeln, während nach meiner Theorie hierfür eine verschiedene Orientierung der Ortho- bzw. Paramolekeln, in einem inneren eine ausgezeichnete Richtung charakterisierenden Felde maßgebend ist. Selbst bei gleichen zwischenmolekularen Kräften erhält man so verschiedene Verdampfungswärmen, da die o - H_2 -Molekeln sich zu der ausgezeichneten Richtung in drei Weisen ($m=0, \pm 1$) einquanteln können, die Paramolekeln sich gegen eine solche Richtung indifferent verhalten ($m=0$). Die Erklärung besitzt also eine Ähnlichkeit mit derjenigen der verschiedenen Größe der Verdampfungswärmen aus einer Flüssigkeit und dem dazugehörigen Kristall am Schmelzpunkt. Hier ist es bei gleichen Molekularkräften der höhere Ordnungszustand, der die größere Verdampfungswärme des Kristalls bewirkt, beim o - H_2 und p - H_2 dagegen der verschiedene Orientierungszustand. Inzwischen haben COHEN und UREY eine Bemerkung zu meiner Arbeit gemacht¹⁾, zu der ich im folgenden Stellung nehmen möchte.

Die Möglichkeit verschiedener zwischenmolekularer Kräfte beim o - H_2 und p - H_2 als Ursache des Dampfdruckunterschiedes war von mir bereits vor mehreren Jahren in Erwägung gezogen worden, ich versuchte darum diesen Unterschied der zwischenmolekularen Kräfte direkt im Gasraum durch Messung des zweiten Virialkoeffizienten, der H_2 -Modifikationen zu verfolgen²⁾. Obschon ich diesen Effekt suchte, war auch nicht die Spur eines solchen zu entdecken. Eine um 1 cal/Mol tiefere Potentialmulde beim o - H_2 sollte nach einer Beziehung, die von mir damals im Rahmen meiner Untersuchung aufgestellt worden war³⁾, zwischen o - H_2 und p - H_2 bei 20° K eine Differenz der Virialkoeffizienten von 4 cm³ erwarten lassen, also zwischen n - H_2 und p - H_2 eine solche von 3 cm³. Bei 20° K, wo die Temperaturmessung bei Bestimmung des Virialkoeffizienten sich sowohl durch ein Widerstandsthermometer, als auch durch den Dampfdruck des als Badflüssigkeit verwendeten Wasserstoffes besonders genau vornehmen läßt, sollte man aber noch zehnmal kleinere Differenzen konstatieren können, so daß auch im Kristall, wo sich die Einflüsse

¹⁾ Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 432 (hinfort mit III bezeichnet).

²⁾ Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 85. ³⁾ Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 187.

Der durch die Molekularattraktion bedingte Anteil des Virialkoeffizienten kann nämlich roh durch einen Ausdruck $\text{const} \cdot e^{-\epsilon/RT}$ beschrieben werden. Da dieser Anteil bei 20° etwa -160 cm^3 ausmacht, wird die Differenz $160 \cdot \Delta\epsilon/RT \approx 160 \cdot \frac{1}{40} \text{ cm}^3$ betragen.

der Nachbarn verstärken, nicht mit größeren Unterschieden der Molekularkräfte zu rechnen ist, als solchen, die einige Zehntelcalorien Unterschied in den Verdampfungswärmen hervorrufen. Aus diesem Grunde wurde in meiner Arbeit von einer Erklärung des Dampfdruckunterschiedes der Wasserstoffmodifikationen durch verschiedene VAN DER WAALSSche Kräfte Abstand genommen. COHEN und UREY sagen nun in ihrer Bemerkung (III, S. 438) zu meiner Arbeit, daß der Stand der gegenwärtigen Theorie nicht ausreichend sei, um sichere Aussagen über kleine Änderungen der VAN DER WAALSSchen Kräfte und der damit im Zusammenhang stehenden zweiten Virialkoeffizienten zu machen, sie führen aber in ihrer Arbeit I eine Berechnung, die für ihre weiteren Folgerungen ausschlaggebend ist, durch, um kleine Änderungen der VAN DER WAALSSchen Kräfte vorauszusagen. Hiernach darf man ihrem Resultat daher kein zu großes Gewicht beilegen, immerhin ist unsere heutige Kenntnis so weit, um sagen zu können, daß der wesentliche Ansatz ihrer Rechnung, die Gleichheit der prozentualen Änderung gewisser innermolekularer Momente mit der des Atomabstandes in der Molekel (I, S. 160) $\delta u/\mu = \delta c/c$ selbst bei polaren Molekeln zu viel zu großen Änderungen des Moments führt¹⁾. Die Rechnung COHENS und UREYS muß daher viel zu große Differenzen der Molekularkräfte liefern.

Der wesentliche Einwand COHENS und UREYS gegen meine Erklärung ist der, daß oberhalb 14° , also im Flüssigkeitsgebiet, das innere, die Rotation der Molekeln im Kondensat hemmende Feld nicht mehr wirksam sein könne. Dem ist entgegenzuhalten, daß sich nach den neueren Theorien der quasi-kristallinen Struktur der Flüssigkeiten²⁾ in der unmittelbaren Umgebung einer herausgegriffenen Molekel ein Ordnungszustand soweit ausbildet, daß man von einem inneren Felde auch in der Flüssigkeit noch sprechen kann. Dieser nur in unmittelbarer Nachbarschaft vorhandene Ordnungszustand genügt aber für meine Überlegungen, da die weiter entfernten Molekeln ohnehin auf die gerade betrachtete keinen nennenswerten Einfluß ausüben. Daß ein inneres Feld, welches im Kondensat eine verschiedene Molwärme des *o*-H₂ und *p*-H₂ hervorruft, auch bei 20° K noch wirksam ist und mindestens die von mir angegebene Größe besitzt, kann man direkt den Angaben COHENS und UREYS über die Größe $\Delta L_T = L_T^{(o)} - L_T^{(p)}$

¹⁾ E. BARTHOLOMÉ, Z. physik. Chem. (B) 23 (1933) 131f.
P. DEBYE, Z. Elektrochem. (B) 45 (1939) 174f.

²⁾ Siehe etwa

entnehmen. Abb. 1 ist direkt der Arbeit I von COHEN und UREY entnommen und zeigt deutlich, daß ΔL_T einen merklichen Temperaturkoeffizienten besitzt. Aus der thermodynamischen Beziehung $dL_T/dT = C_{p(\text{Gas})} - C_{p(\text{kond.})}$ folgt jetzt durch Subtraktion der entsprechenden für $o\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ hingeschriebenen Gleichungen wegen der Gleichheit der Molwärmen im Gasraum $d(\Delta L_T)/dT = (C_p^{(p)} - C_p^{(o)})_{\text{kond.}}$. Meine früher für $\Delta C_p = C_p^{(o)} - C_p^{(p)}$ abgeleitete Formel (II, S. 385) liefert für $d(\Delta L)/dT$ zwischen 12° und 20° im Mittel -0.06 cal/Grad , aus Abb. 1 entnimmt man hierfür -0.07_2 cal , also sogar noch einen etwas höheren Wert¹⁾, was eindeutig zeigt, daß das innere Feld bei 20° K

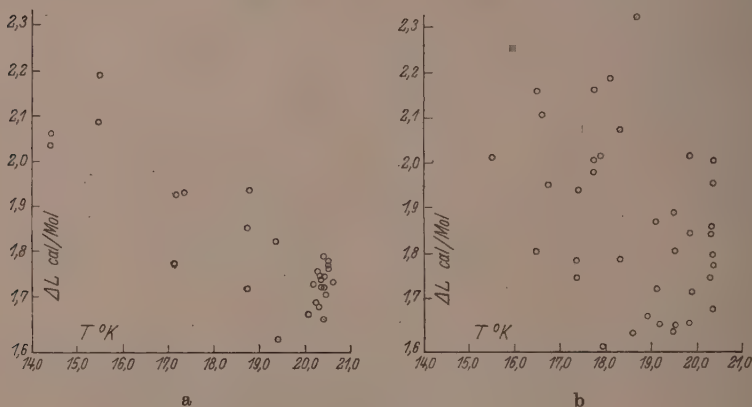


Abb. 1. ΔL als Funktion der Temperatur.

a) leichter Wasserstoff, b) schwerer Wasserstoff.

gar wohl noch wirksam ist. Man kann dann zunächst nach meiner früheren Formel berechnen, welchem Grenzwert ΔL_T zustrebt, wenn die noch bei 20° K bestehende teilweise Einorientierung der $o\text{-H}_2$ -Molekeln gänzlich aufgehoben wird, und findet hierfür $\Delta L_\infty = 1 \text{ cal}$, da ΔL_T bei 20° K 1.78 cal beträgt. Da aber aus den späteren Überlegungen folgt, daß der Grenzwert von ΔL bei einem temperaturabhängigen inneren Feld noch kleiner sein muß — worauf ja schon der stärkere Gang von ΔL_T mit der Temperatur hinweist — bleibt

¹⁾ Der Grund für diesen höheren Wert liegt in der Temperaturabhängigkeit des inneren Feldes begründet (S. 463). COHEN und UREY bezeichnen das Vorhandensein dieses Temperaturkoeffizienten, da er nicht in ihre Theorie hineinpaßt, als paradox (I, S. 162).

in der Grenze höchstens ein Wert von $\frac{1}{2}$ cal übrig. Dieser Grenzwert ist es, den COHEN und UREY eigentlich berechnen wollen, er spielt aber selbst bei 20° K nicht die entscheidende Rolle für den Dampfdruckunterschied, viel weniger noch bei den tieferen Temperaturen. Es stellt dann eine gänzliche Vernachlässigung der Differenz der Molekularkräfte beim $o\text{-}H_2$ und $p\text{-}H_2$ eine bessere Annäherung an die Wirklichkeit dar, als die Rechnungen von COHEN und UREY, die zunächst eine Größe ΔE ausrechnen, die sie mit ΔL direkt nicht vergleichen können, und die außerdem fast 3 cal größer ist als ΔL . Trotz dieser Mängel halten diese Autoren ihr Ergebnis für zufriedenstellend, da sie einen Grund für diese Abweichung in den Kristallgitterschwingungen sehen, wenn sie diese auch nicht direkt berechnen können¹⁾.

Einen weiteren Nachteil ihrer Erklärung gegenüber der meinigen scheinen COHEN und UREY bislang übersehen zu haben. Meine Theorie fordert nämlich die Gleichheit des logarithmischen Dampfdruckunterschiedes und damit auch die Gleichheit der ΔL_T -Werte beim H_2 und D_2 im ganzen Temperaturgebiet. In der Tat weisen nun diese beiden Isotope, die sich sonst in ihrem thermischen und calorischen Verhalten prozentual so stark voneinander unterscheiden, hier genau die gleiche Größe des Effektes auf, denn nach den eigenen Angaben COHENS und UREYS (I) beträgt ΔL_T bei 20° K für D_2 und H_2 , 1.78 cal. Nach den Anschauungen dieser Autoren müßte dies ein Zufall sein, denn die von ihnen angegebenen ΔE -Werte unterscheiden sich beim D_2 und H_2 um mehr als 1 cal. Auch der Temperaturkoeffizient von ΔL_T ist, soweit man ihn beim D_2 aus den bisherigen Messungen entnehmen kann, praktisch der gleiche wie der beim H_2 .

Die Abweichungen, die die Zahlenangaben meiner früheren Theorie gegen den experimentellen Befund aufweisen, konnten, wie ich schon in der II (S. 390) angab, als Folge des Umstandes verstanden werden, daß sich das innere Feld mit der Temperatur ändert. Eine genauere Berücksichtigung dieses Effektes war mir damals

¹⁾ An die Resultate ihrer eigenen Rechnungen legen COHEN und UREY einen sehr großzügigen Maßstab an; so wurden in ihrer Arbeit I, deren größere Ungenauigkeiten sie bereits in zwei weiteren Veröffentlichungen berichtigten (J. chem. Physics 7 (1939) 438, 1068), die Zahlen 2.41 cal und 4.76 cal \pm ? verglichen. Die „Übereinstimmung“ wurde durch das \pm ? erzwungen. Dafür legen sie in ihrer Bemerkung zu meiner Arbeit an die von mir erhaltenen Zahlen einen um so strengeren Maßstab.

nicht möglich, da mir ein geeigneter Ansatz für diese Temperaturänderung fehlte. Im folgenden soll unter Verwendung eines Ansatzes, der sich inzwischen schon anderweitig bewährt hat, gezeigt werden, daß die Abweichungen wirklich durch die Temperaturabhängigkeit des inneren Feldes erklärt werden können.

2. Berücksichtigung der Änderung des inneren Feldes mit der Temperatur.

In meiner Theorie war das innere Feld, das also die Kräfte beschreibt, die bei der Verdrehung einer herausgegriffenen Wassermolekel im Innern des Kristalls an dieser auftreten, zunächst ganz allgemein durch eine Superposition von Kugelfunktionen beschrieben worden (II, S. 382). Es war dann gezeigt worden, daß aus Gründen der Kristallsymmetrie eine Reihe der Fourierkoeffizienten der Kugelfunktionsreihe verschwinden würde; bei der Ableitung dieser Tatsache war die Vorstellung punkt- oder kugelförmiger Kraftzentren in den Gitterpunkten verwendet worden. Da aber beim Wasserstoff stäbchenförmige Molekeln vorliegen, ist diese Voraussetzung nicht streng erfüllt, am ehesten ist sie noch beim $p\text{-}H_2$ (bzw. $o\text{-}D_2$) gültig, da die ψ -Funktionen der diese Molekeln darstellenden Rotatoren kugelsymmetrisch sind und diese durch das innere Feld nur unwesentlich modifiziert werden. Anders ist es aber beim $o\text{-}H_2$ (bzw. $p\text{-}D_2$), hier können die einzelnen Molekeln noch in den drei verschiedenen durch die Quantenzahlen $m=0, \pm 1$ charakterisierten Zuständen existieren, deren ψ -Funktionen nicht mehr kugelsymmetrisch sind. Immerhin wird das innere Feld auch hier am absoluten Nullpunkt, wo alle $o\text{-}H_2$ -Molekeln sich im Zustand $m=0$ befinden (siehe II, S. 385), die Molekeln also ausgerichtet bzw. geordnet sind, der Kristallsymmetrie der hexagonalen dichtesten Kugelpackung weitgehend angepaßt sein, z. B. das Feld wird gegen Drehungen von 120° invariant sein. Bei hohen Temperaturen, wo die $o\text{-}H_2$ -Molekeln auf die drei möglichen Quantenzustände weitgehend statistisch verteilt sind, wird diese Symmetrie nicht mehr vorhanden sein, da die Nachbarn der gerade betrachteten Molekel in verschiedenen Zuständen existieren, die Symmetrie gegen Drehung um 120° z. B. wird im allgemeinen verschwinden, nur wenn die Molekeln der Umgebung, die zum $m=1$ gehören usw., sich in bestimmter Weise auf die umliegenden Gitterplätze verteilen, bleibt sie erhalten. Da diese Verteilungen aber statistisch gesehen nur sehr selten vorkommen, wird

im Mittel die Symmetrie des inneren Feldes gegenüber der Drehung um 120° zerstört. Ähnlich verhält es sich mit den anderen Symmetrieverhältnissen. In der Darstellung des inneren Feldes durch Kugelfunktionen werden also jetzt auch solche der Gestalt $Y_2^{(1)}(\vartheta, \varphi)$, $Y_2^{(2)}(\vartheta, \varphi)$, $Y_4^{(2)}(\vartheta, \varphi)$ usw. auftreten. Wenn nun neue Kugelfunktionen auftreten, werden bei sonst gleichen zwischenmolekularen Kräften die Fourierkoeffizienten der alten Kugelfunktionen geändert, es ändert sich somit die Struktur des inneren Feldes des $o\text{-H}_2$ beim Übergang zu höheren Temperaturen durch die einsetzende Desorientierung der Orthomolekeln. Beim Parawasserstoff fehlt dieser Temperatureinfluß, da es bei diesem nur einen Quantenzustand $m=0$ gibt. Die Struktur des inneren Feldes ist also beim Ortho- und Parawasserstoff generell verschieden.

Das bedeutet keineswegs verschiedene Molekularkräfte der Ortho- und Paramolekeln, der Unterschied kommt lediglich durch die verschiedene Orientierung zustande, ebenso wie die festere molekulare Bindung in einem Kristall gegenüber der in der zugehörigen Flüssigkeit auf der höheren Ordnung des Kristalls beruht, obwohl die zwischenmolekularen Kräfte zweier Molekeln in Kristall und Flüssigkeit die gleichen sind.

Man müßte jetzt strenggenommen wissen, welchen Einfluß das auftretende neue der Kristallsymmetrie nicht angepaßte $Y_l^{(m)}$ auf die Koeffizienten der vorher vorhandenen $Y_l^{(m)}$ besitzt. Das ist zunächst eine höchst verwickelte Aufgabe, wir befinden uns aber in der glücklichen Lage, daß die Größe der einzelnen Fourierkoeffizienten fast aller $Y_l^{(m)}$ auf die Störung der Energieeigenwerte keinen Einfluß hat, wenn man nicht solch große inneren Felder annehmen will, wie sie beim Wasserstoff sicher auszuschließen sind¹⁾. Wenn man die Gleichungen (5) und (6) der Arbeit II (S. 383) berücksichtigt, so sieht man, daß wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen zunächst wie in II nur innere Felder der Struktur $B(Y_2^0 + \alpha Y_0)$ eine Energiestörung bewirken. Hinzu kommen jetzt noch unsymmetrische Felder der Struktur $C \cdot Y_2^{(2)}$, alle anderen liefern auch nur verschwindende Beiträge. Wie man aus eben diesen Gleichungen (5) und (6) entnimmt, bedingen die Felder der Struktur $Y_2^{(2)}$ keine Störung des zu $m=0$ gehörenden Orthozustandes und ebenso des einzigen Parazustandes, die zu $m=+1$ und $m=-1$ gehörenden Orthozustände

¹⁾ Siehe II, S. 383.

werden dem Betrage nach in gleicher aber in entgegengesetzter Richtung gestört¹⁾. Nämlich das eine um

$$+ C \cdot \sqrt{\frac{3}{20\pi}} \quad (1)$$

und das andere um

$$- C \sqrt{\frac{3}{20\pi}}. \quad (2)$$

Der wesentliche Einfluß dieses Temperatureffektes auf die Molwärme bei tiefen Temperaturen, bei denen der Koeffizient C außerdem seinen maximalen Wert noch nicht erreicht, besteht in der Änderung der Größen B und $B \cdot \alpha$ mit der Temperatur. Es sei darum bei der unten gegebenen Berechnung der Differenz der Molwärmen im Temperaturgebiet unterhalb 10°K von dieser Aufspaltung der zu $m = \pm 1$ gehörenden Niveaus ganz abgesehen, zumal ΔC_p dort so groß ist, daß ein Fehler von einigen 0.01 cal prozentual nicht stark ins Gewicht fällt. Diese Vereinfachung können wir machen, da das zu $m = 0$ gehörende Niveau durch das $Y_2^{(2)}$ -Glieder nicht beeinflusst wird.

Wir brauchen also nur zu wissen, wie B und α mit der Temperatur variieren. Wir setzen nun die Änderung von B und $B \cdot \alpha$ proportional zu der Zahl der Orthomolekeln, die bei der jeweiligen Temperatur in die zu $m = \pm 1$ gehörigen Quantenzustände übergegangen sind, also proportional zur Desorientierung der Orthomolekeln²⁾. Da nun die jeweilige Größe von α auf die Größe der Aufspaltung und die calorischen Differenzeffekte — wie in II (S. 383) gezeigt — keinen Einfluß besitzt, kommt es jetzt nur auf die Änderung von $B \cdot \alpha$ an, darum können wir bei geeigneter Wahl (Normierung) von α erreichen, daß nur B mit der Temperatur variiert zu werden braucht, α aber konstant bleiben kann, dies ist möglich, da die Änderungen von $B \cdot \alpha$ und B zueinander proportional sind, weil beide mit der Desorientierung parallel laufen.

Die Größe B war nun notwendigerweise (siehe II, S. 385) negativ, es muß darum $\alpha > -\sqrt{5}$ sein, es würde nämlich sonst $Y_2^{(0)} + \alpha Y_0$ für $\vartheta = 0$, d. h. für die Einstellung der Molekel in die Vorzugsrichtung, negativ werden, also bei Vergrößerung des Betrages von B das

¹⁾ Das innere Feld der Struktur $B(Y_2^0 + \alpha Y_0)$ ließ bekanntlich die zu $m = \pm 1$ gehörenden Niveaus nicht auseinander treten (II, S. 384). ²⁾ Dieser Ansatz hat sich bei der Behandlung von mit dem Übergang Orientierung \rightleftharpoons Desorientierung verbundenen Problemen bewährt (siehe z. B. K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 127).

Potential $B(Y_2^0 + \alpha Y_0)$ größer werden, was aber der allgemeinen Vorstellung widerspricht, daß bei völliger Einorientierung aller Molekeln in eine gemeinsame Richtung, das der Zunahme des Betrages von B physikalisch gleichkommt¹⁾, die Bindung fester wird.

Die Störung der Rotationsniveaus durch das innere Feld wird nun wieder durch die Gleichungen (13) der Arbeit II beschrieben, nur daß an Stelle des mittleren Gliedes $+0.315_5 \cdot B$ jetzt $0.315_5 \cdot \alpha / V_{,4}^5 \cdot B$ geschrieben werden muß, da wir für die damals belanglose Größe α den Wert $V_{,4}^5$ eingesetzt hatten. Wenn wir uns auf die in B linearen Störeffekte, die beim Wasserstoff allein maßgebend sind, beschränken, so nehmen die Gleichungen (13) der früheren Arbeit jetzt, wenn wir noch an Stelle $0.315_5 \alpha / V_{,4}^5 \cdot B$ einfach $\beta \cdot B$ schreiben, die Gestalt an:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_0 &= \beta \cdot B \\ \Delta E_0^1 &= 0.252_5 B + \beta B \\ \Delta E_1^{+1} &= \Delta E_1^{-1} = -0.126_2 B + \beta B. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

B variiert jetzt, wenn es sich um $o\text{-H}_2$ handelt, von einem Wert B_1 (bei $T=0^\circ$) bis zu einem Wert B_2 (in der Grenze für $T \rightarrow \infty$). Beim $p\text{-H}_2$ besitzt B , wie oben dargelegt, einen Wert B_3 , der zwischen B_1 und B_2 und zwar wesentlich näher an B_2 als an B_1 liegen wird, höchstens kann er mit B_2 zusammenfallen. Handelt es sich um eine Mischung von $o\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$, so wird das Intervall, das der B -Wert durchläuft, innerhalb des Intervalls B_1, B_2 gelegen sein und sich symmetrisch um den Punkt B_3 zusammenziehen, wenn der $o\text{-H}_2$ -Gehalt abnimmt. Die Abb. 1 der Arbeit II, die schematisch die Störung der Rotationseigenwerte des $o\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ darstellte, ist also jetzt so zu modifizieren, wie es die hier wiedergegebene Abb. 2 tut.

Die durch $E^{(v)}$ gezogene gestrichelte Parallele zu der durch $E^{(p)}$ verlaufenden Geraden läßt wieder (siehe II, S. 393) erkennen, wie

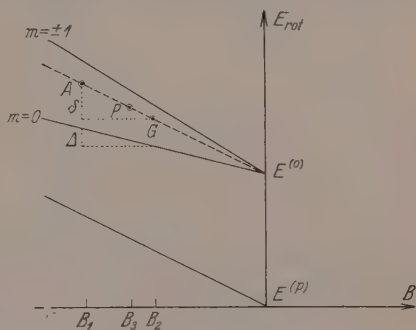


Abb. 2. Schematische Darstellung der Störung der Rotationseigenwerte des $o\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ durch das innere Feld. (Die durch das $Y_2^{(2)}$ -Feld bedingte Aufspaltung ist der Übersicht halber nicht mit eingezeichnet.)

¹⁾ Siehe II, S. 384/385.

sich die Sublimationswärmen des $o\text{-H}_2$ von denen des $p\text{-H}_2$ unterscheiden; der Energiezustand des $p\text{-H}_2$ (vermehrt um den Unterschied der Rotationsenergien der H_2 -Modifikationen im freien Gasraum) wird durch den Punkt P dargestellt. Der Energiezustand des $o\text{-H}_2$ bei hohen Temperaturen aber durch den Punkt G , der ja jetzt auch wie in der Arbeit II auf der (gestrichelten) Energielinie des Parazustandes liegt¹⁾, aber wegen der Variation des B -Wertes im Falle $B_2 \neq B_3$ unterhalb P liegt, womit bei hohen Temperaturen noch ein Unterschied der Sublimations- bzw. Verdampfungswärmen derart verbleibt, daß $L_T^{(o)} > L_T^{(p)}$. Wir werden noch sehen, daß selbst im Falle $B_2 = B_3$ bei 20° K ein wesentlicher Unterschied der Sublimationswärmen übrigbleibt (S. 463/64).

Es soll jedoch zunächst gezeigt werden, daß die Differenz der Molwärmen im Rahmen der hier vorgeschlagenen Korrektur besser dargestellt wird, als dies bei den früheren einfachen Annahmen möglich war. Die frühere einfache Formel für die Molwärmendifferenz bleibt jetzt aber nicht mehr verwendbar.

Wir berechnen deshalb zunächst die Energie einer zu $p\%$ aus $o\text{-H}_2$ bestehenden Wasserstoffmischung. B wird dann zwischen $B_3 + p/100 (B_1 - B_3)$ und $B_3 + p/100 (B_2 - B_3)$ variieren, die zu diesen Grenzen gehörenden Energieaufspaltungen zwischen den zu $m = \pm 1$ und zu $m = 0$ korrespondierenden Niveaus nennen wir jetzt $E_0 + \varepsilon_0$ und E_0 , deren Größe man aus den B -Werten gemäß Gleichung (3) entnehmen könnte. Die Energiedifferenz zwischen den entsprechenden auf der durch $m = 0$ gekennzeichneten Geraden gelegenen Energiepunkten werde mit Δ bezeichnet (siehe Abb. 1) und die zwischen den auf der gestrichelten Geraden gelegenen Punkte mit δ . An einer beliebigen Zwischenstelle B' des B -Intervalls sei die Energieaufspaltung E'_0 . Dieser Stelle kommt eine Temperatur zu, bei der schon eine Anzahl von Molekeln die Energiezustände der höheren Niveaus angenommen haben, so daß im Mittel der Bruchteil E'_m/E'_0 der Gesamtaufspaltung an dieser Stelle bereits aufgebracht ist. Da E'_m/E'_0 in der Grenze für $T \rightarrow \infty$ den Wert $2/3$ erreicht, stellt $\left(1 - \frac{3}{2} \frac{E'_m}{E'_0}\right)$ den Orientierungsgrad im Sinne der obigen Festsetzungen dar. Es gilt dann

$$E_0 + \left(1 - \frac{3}{2} \frac{E'_m}{E'_0}\right) \varepsilon_0 = E'_0. \quad (4)$$

¹⁾ Die gestrichelte Linie teilt die vertikalen Abstände zwischen den beiden anderen Geraden nach Gleichung (3) im Verhältnis 2:1.

Die Energieänderung, die das System bis zu dieser Temperatur vom absoluten Nullpunkt erfährt, ist:

$$\Delta E_0^T = \frac{p}{100} \left(E'_m - \Delta \cdot \frac{3}{2} \frac{E'_m}{E'_0} \right) - \frac{100-p}{100} \delta \cdot \frac{3}{2} \frac{E'_m}{E'_0}. \quad (5)$$

Das erste Glied rührt von den Orthomolekeln her und das zweite von den Paramolekeln, die, während B sich ändert, energetisch gesehen längs der gestrichelten Linie entlang wandern. Indem wir abkürzend $E'_m/E'_0 = \gamma$ einführen, entsteht unter Beachtung von (4):

$$\Delta E_0^T = \frac{p}{100} \left\{ \gamma [E_0 + (1 - \frac{3}{2} \gamma) \varepsilon_0] - \Delta \frac{3}{2} \gamma \right\} - \frac{100-p}{100} \cdot \delta \cdot \frac{3}{2} \gamma. \quad (6)$$

Bei der Temperatur T gilt die BOLTZMANNsche Beziehung:

$$\gamma = E'_m/E'_0 = \frac{2 e^{-E'_0/RT}}{1 + 2 e^{-E'_0/RT}}, \quad (7)$$

aus der folgt:

$$T = \frac{E'_0}{R \ln \frac{2(1-\gamma)}{\gamma}} = \frac{E_0 + (1 - \frac{3}{2} \gamma) \varepsilon_0}{R \ln \frac{2(1-\gamma)}{\gamma}}. \quad (7a)$$

Die Differenz der Molwärme erhält man jetzt, wenn man (6) nach T differenziert, indem man zunächst (6) und (7) nach γ differenziert und dann die Kettenregel $d(\Delta E)/d\gamma : dT/d\gamma = d(\Delta E)/dT$ anwendet. Es kommt so:

$$\Delta C_p \approx \Delta C_v = \frac{p}{100} R \frac{\left(\frac{E_0}{\varepsilon_0} - 3\gamma - \frac{3}{2} \frac{\Delta}{\varepsilon_0} - \frac{100-p}{p} \frac{3}{2} \frac{\delta}{\varepsilon_0} \right) \ln^2 \frac{2(1-\gamma)}{\gamma}}{\frac{E_0/\varepsilon_0 + 1 - \frac{3}{2} \gamma}{\gamma(1-\gamma)} - \frac{3}{2} \ln \frac{2(1-\gamma)}{\gamma}}. \quad (8)$$

Bei bekannten Energieverhältnissen berechnet man nach (8) und (7a), die zu bestimmten γ -Werten korrespondierenden ΔC_p - und T -Werte und erhält damit die Differenz der Molwärmen als Funktion der Temperatur. Die Größen Δ/ε_0 und δ/ε_0 hängen nach Abb. 1 nur von den Koeffizienten der Gleichung (3) ab, man erhält

$$\frac{\Delta}{\varepsilon_0} = -\frac{0.252_5 + \beta}{0.378_7} \quad \text{und} \quad \frac{\delta}{\varepsilon_0} = -\frac{\beta}{0.378_7}.$$

Da innerhalb der Klammer im Zähler von (8) der Prozentgehalt p noch einmal explizit auftritt und auch die Größen E_0 und ε_0 noch von p abhängen (siehe S. 460), so entnimmt man aus (8), daß ΔC_p nicht proportional dem Prozentgehalt an $o\text{-}H_2$ sein wird¹⁾. Diese Nichtproportionalität tritt allerdings wesentlich erst bei den tiefsten Temperaturen in Erscheinung. Die Messungen von SIMON und Mit-

¹⁾ Die ΔC_p -Kurven besitzen, wenn man sie noch mit $100/p$ multipliziert, für die tiefsten Temperaturen bei kleineren p höhere Werte.

arbeitern¹⁾ scheinen nun bei den tiefsten Temperaturen diese Nichtproportionalität zu zeigen; es streuen die Meßpunkte in diesem Gebiet leider zu stark, um mit Sicherheit auf diesen Effekt schließen zu können. Dieser Umstand bildete jedoch den Grund, warum diese Punkte in meiner früheren Tabelle der ΔC_p -Werte keine Berücksichtigung fanden.

Die drei Größen E_0 , ε_0 und β sollte man jetzt bei genauer Kenntnis der Molwärmen der Wasserstoffmodifikationen allein aus dieser bestimmen können, und bei genauer Kenntnis der Nichtproportionalität sogar die B_1 -, B_2 -, B_3 -Werte. Mit Hilfe der zur Zeit vorliegenden Daten ist dies jedoch nicht mit Sicherheit möglich; immerhin läßt sich deutlich zeigen, daß die Abweichungen, die die frühere einfache Formel noch aufwies, jetzt zwanglos geklärt werden können. Tabelle 1 zeigt die mit den dort angegebenen Parameterwerten berechneten und beobachteten ΔC_p -Werte. Die Übereinstimmung liegt immerhin innerhalb der Fehlergrenze der SIMONSchen Angaben, die man wohl mit 0.05 cal veranschlagen darf. Die Tabelle umfaßt nur Temperaturpunkte unterhalb 9°, da SIMON die ΔC_p nicht bis zu höheren Temperaturen als 9 1/2° gemessen hat, und seine experimentellen Angaben dort nur extrapolatorisch ergänzt werden können²⁾.

Tabelle 1. Vergleich der nach Gleichung (8) berechneten ΔC_p -Werte mit den beobachteten.

$$E_0 = 17.8 \text{ cal}, \quad \varepsilon_0 = 4.45 \text{ cal}, \quad \beta = -0.5, \quad \alpha = -1.78.$$

γ	T°	$(C_p^{(m)} - C_p^{(p)}) \text{ ber.}$ cal	$(C_p^{(m)} - C_p^{(p)}) \text{ beob.}$ cal
0.1	3.7 ₈	0.52	0.53
0.2	5.0 ₅	0.43	0.41
0.3	6.6 ₂	0.27	0.28
0.4	8.9 ₀	0.13	0.12

Bei einer gewissen Abänderung der Parameterwerte gegen die der Tabelle 1 bleibt man zwar auch noch mit dem Experiment im Einklang, es sei aber betont, daß sich ein solcher nicht mit einem positiven β -Wert erreichen läßt. Die Abweichung wird dann noch größer als bei Verwendung der früheren Formel.

Bei höheren Temperaturen, wo ΔC_p schon sehr klein ist, fällt die durch das $Y_2^{(2)}$ -Glied bewirkte Aufspaltung der zu $m = \pm 1$ gehören-

¹⁾ M. RUHEMANN, K. MENDELSSOHN und F. SIMON, Z. physik. Chem. (B) 15 (1932) 121.

²⁾ Man bemerkt, daß die Zahlenangaben der Tabelle 1 von der Lage des Punktes B_3 unabhängig sind.

den Niveaus prozentual mehr ins Gewicht, zumal der Koeffizient C dieses Gliedes dann seinen maximalen Wert praktisch erreicht hat. Die Lage der Energieniveaus sind also nicht mehr durch $\varepsilon_1^0 = 0$, $\varepsilon_1^{+1} = \varepsilon_1^{-1} = E_0$ zu charakterisieren, sondern wegen der symmetrischen Aufspaltung durch $\varepsilon_1^0 = 0$, $\varepsilon_1^{+1} = E_0 + A$ und $\varepsilon_1^{-1} = E_0 - A$. Der Koeffizient C , der mit der Änderung der Größe B gekoppelt ist, wird dem Betrage nach wesentlich größer sein als $\Delta B = B_1 - B_2$, da die normierte Kugelfunktion $Y_2^{(2)}$ wesentlich weniger mit ϑ und φ variiert als $Y_2^{(0)} + \alpha Y_0$ und $C \cdot Y_2^{(2)}$ gewissermaßen das Defizit $\Delta B (Y_2^{(0)} + \alpha Y_0)$ des inneren Feldes kompensieren muß. Ferner sind die Koeffizienten von C in den Aufspaltungsgleichungen (1) und (2) in Summa größer als der in der Gleichung (3) enthaltene Aufspaltungskoeffizient $0,38 \cdot B$, so daß also A schon in die Größenordnung von E_0 fällt. Dann wird bei Temperaturen, bei denen $kT \gg E_0$ ist, in der Hauptsache der Quantensprung $\varepsilon_1^0 \rightarrow \varepsilon_1^{+1}$ zur Differenz ΔC_p beitragen, da jetzt $E_0 + A$ aber beträchtlich größer als E_0 ist, wird ΔC_p noch nicht so klein, wie man es erwarten sollte, wenn die zu $m = \pm 1$ gehörenden Niveaus beide auf E_0 fielen. Aus diesem Grunde beobachtet man in der Tat bei 20°K den etwas größeren Temperaturkoeffizienten (S. 455).

Die frühere Formel (27) (siehe II, S. 389) ist jetzt wegen der Aufspaltung wie folgt umzuschreiben:

$$\frac{1}{4 \cdot 573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT = \log \left(1 + e^{-(E_0 - A)/RT} + e^{-(E_0 + A)/RT} \right) \Bigg|_0^T \quad (9)$$

$$\text{statt} \quad \frac{1}{4 \cdot 573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C_p dT = \log (1 + 2 \cdot e^{-E_0/RT}) \Bigg|_0^T \quad (9a)$$

Weil nun $e^{-(E_0 - A)/RT} + e^{-(E_0 + A)/RT}$ wegen der gleich gerichteten Krümmung der Exponentialkurve immer größer ausfällt als $2 \cdot e^{-E_0/RT}$, so kann man die Beziehung (9a) in einem beschränkten Temperaturgebiet näherungsweise an Stelle von (9) verwenden, wenn man für E_0 in (9a) einen etwas kleineren Wert einsetzt als in (9). Wir sehen jetzt, wie sich selbst im Falle $B_2 = B_3$ die Abweichungen der früheren Theorie zwanglos beheben. Es gilt dann für die in der Dampfdruckformel [II, Gleichung (26)] einzusetzende Größe $L_0^{(v)} - L_0^{(p)} = \Delta L_0$ wie früher: $\Delta L_0 = 2/3 \cdot E_0$; bei der Auswertung des Doppelintegrals hat man aber in der Form (9a) einen numerisch kleineren Wert für E_0 einzusetzen als bei ΔL_0 . Es war nun von mir in der Arbeit II bereits gezeigt worden, daß dann die Abweichungen meiner früheren Formeln der

Darstellung des Dampfdruckunterschiedes vom experimentellen Befund zum Verschwinden gebracht werden kann. Ich hatte damals schon gesagt, daß sich der Einfluß der Temperaturabhängigkeit des inneren Feldes gerade in dieser Weise auswirken müsse. Die Tabelle 2 in II enthält nun in der letzten Spalte das Ergebnis diesbezüglicher Rechnungen für den Dampfdruckunterschied der H_2 -Modifikationen, so daß es sich erübrigt, an dieser Stelle die Zahlenangaben zu wiederholen.

Schluß.

Es ist somit gezeigt worden, daß die gleiche Ursache, nämlich die Temperaturabhängigkeit des inneren die Rotation hemmenden Feldes, die Abweichungen meiner früheren einfachen Theorie sowohl betreffs ΔC_p , als auch betreffs des Dampfdruckunterschiedes klärt. Diese beiden Effekte sind darum aufs engste miteinander verknüpft im Gegensatz zu den Vorstellungen von COHEN und UREY. Ein Unterschied der zwischenmolekularen Kräfte zwischen zwei Ortho- und zwei Paramolekeln wird hier nicht gebraucht. Die hier gegebene Theorie liefert wieder wegen des linearen Charakters die Gleichung (3) beim H_2 und D_2 die gleiche Größe der Effekte (siehe II, S. 391).

Es soll nicht abgestritten werden, daß sich den hier beschriebenen Einflüssen der einer etwas verschiedenen zwischenmolekularen VAN DER WAALSSchen Kraft im Sinne COHENS und UREYS überlagern kann. Dieser Effekt dürfte aber nicht groß sein, da die Berechnungen COHENS und UREYS für D_2 und H_2 verschiedene ΔL -Werte liefern, während das Experiment nach den eigenen Angaben dieser Autoren völlige Gleichheit ergibt, was natürlich im Rahmen meiner Anschauung dafür spricht, daß man die Verschiedenheit der zwischenmolekularen Kräfte überhaupt vernachlässigen kann.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Januar 1940.

Untersuchung des Feinbaues hochmolekularer Stoffe mit dem Universal-Elektronenmikroskop.

1. Mitteilung: Der Aufbau von β -Polyoxymethylenkristallen.

Von

M. von Ardenne und D. Beischer.

(Aus dem Laboratorium v. ARDENNE, Berlin-Lichterfelde-Ost, und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 14. 2. 40.)

Im Anschluß an lichtmikroskopische Untersuchungen von H. STAUDINGER und Mitarbeitern wird der Druckabbau und der Abbau mit Laugen von β -Polyoxymethylenkristallen mit dem Universal-Elektronenmikroskop in Hell- und Dunkelfeldbildern untersucht. Die neue Arbeitsmethode gibt einen weitgehenden Einblick in den Feinbau dieser Kristalle. Sie läßt noch Fadenmolekülbündel von 5 bis 10 $m\mu$ Durchmesser erkennen.

Einleitung.

Die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Festigkeit und Elastizität von hochmolekularen Faserstoffen, wie z. B. Cellulose und ihren Derivaten, hängen nicht nur von den chemischen Eigenschaften und der Größe der an ihrem Aufbau beteiligten Makromoleküle ab, sondern sind auch wesentlich bestimmt durch die Art der Zusammenlagerung der Fadenmoleküle zu kristallinen bzw. amorphen Primäraggregaten (Fibrillen, Micellen) und deren Größe und Anordnung in der festen Substanz. Über die Größe und Anordnung der kristallinen Bereiche in solchen Substanzen können röntgenographische Untersuchungen Aufschluß geben. Da diese Methoden jedoch gewissen Beschränkungen unterliegen und da die Mikrostruktur von hochmolekularen Stoffen teilweise auch durch amorphe Gebiete bestimmt sein kann, wäre für diese morphologischen Untersuchungen ein Verfahren erwünscht, das in Fortsetzung der lichtmikroskopischen Methode direkten Einblick in den submikroskopischen Feinbau dieser Stoffe gibt. Ein solches Verfahren ist die elektronenmikroskopische Untersuchung mit Hilfe des auf den Arbeiten von H. BUSCH, M. KNOLL und E. RUSKA basierenden und zuerst

von E. RUSKA und B. v. BORRIES¹⁾ durchgebildeten Elektronenübermikroskops. Nachdem in letzter Zeit das durch v. ARDENNE²⁾ entwickelte neue Universal-Elektronenmikroskop auf verschiedenen Gebieten³⁾ durch sein hohes Auflösungsvermögen (30 Å) und die Möglichkeit der Aufnahme von Hell- und Dunkelfeld-, sowie Stereobildern weitergehenden Einblick in die Feinstruktur der Materie gegeben hatte, war es naheliegend, dieses Instrument auch für die Untersuchung von hochmolekularen Natur- und Kunststoffen einzusetzen. Um den Anschluß der neuen Methode an lichtmikroskopische Untersuchungen, die auf diesem Gebiete vorliegen, zu gewinnen, werden im folgenden zunächst die Mikrostrukturen untersucht, die STAUDINGER und Mitarbeiter⁴⁾ bei der mechanischen Verformung und dem chemischen Angriff von β -Polyoxymethylenkristallen beobachtet haben. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Kristalle sind weitgehend denjenigen Eigenschaften ähnlich, die kristalline Bereiche in Cellulose zeigen müssen, und haben daher für die Aufklärung der Struktur dieses Faserstoffes großes Interesse⁵⁾.

Die Druckzerstörung von β -Polyoxymethylenkristallen.

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen wurde durch Polymerisation von Formaldehyd mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten⁶⁾:

¹⁾ B. v. BORRIES und E. RUSKA, Vorläufige Mitteilung über Fortschritte im Bau und in der Leistung des Übermikroskops. Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus den Siemens-Werken 17 (1938) 99, H. 1. ²⁾ M. v. ARDENNE, Über ein Universal-Elektronenmikroskop für Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobildbetrieb. Z. Physik (1940) (im Druck). ³⁾ M. v. ARDENNE, Ergebnisse einer Elektronen-Übermikroskopanlage. Naturwiss. 28 (1940) 113, H. 8. M. v. ARDENNE und D. BEISCHER, Untersuchungen von Katalysatoren mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Angew. Ch. 53 (1940) 103, H. 9/10. M. v. ARDENNE und D. BEISCHER, Untersuchung von Metalloxyd-Rauchen mit dem Universalelektronenmikroskop, Z. Elektrochem. 46 (1940), im Druck. M. v. ARDENNE, Analyse des Feinbaus stark und sehr stark belichteter Bromsilberkörner mit dem Universal-Elektronenmikroskop, Z. angew. Photographie 1940 (im Druck). ⁴⁾ H. und M. STAUDINGER und E. SAUTER, Mikroskopische Untersuchungen an synthetischen hochmolekularen Stoffen. Z. physik. Chem. (B) 37 (1937) 403. ⁵⁾ Vgl. die eingehende Untersuchung von H. STAUDINGER und Mitarbeiter über Polyoxymethylen als Modells substanz der Cellulose in: H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (1932) und in späteren Arbeiten, die in der vorausgegangenen Literaturstelle zitiert sind. ⁶⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 421, dort frühere Literatur.

1 Volum methylalkoholfreier Formaldehydlösung wird mit $\frac{4}{10}$ Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischt, wobei die Temperatur nicht über 45° steigen soll. Die Mischung wird mehrere Tage auf 40° gehalten und dann langsam abgekühlt. Nach $1\frac{1}{2}$ Jahren haben sich aus der Mutterlauge ungefähr 1 mm lange Kristalle mit hexagonalen Begrenzungsflächen gebildet, die rosettenartig um jeweils ein Keimzentrum gruppiert sind.

In der zitierten Arbeit zeigen STAUDINGER und Mitarbeiter, wie durch Druckeinwirkungen eine fibrilläre Aufspaltung der β -Polyoxymethylenkristalle eintritt. Die durch lichtmikroskopische Beobachtung festgestellten Durchmesser der Fibrillen liegen in der Größenordnung von 0.2 bis 0.6μ . Der kleinste beobachtete Durchmesser liegt also an der Grenze des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß bei dem elek-

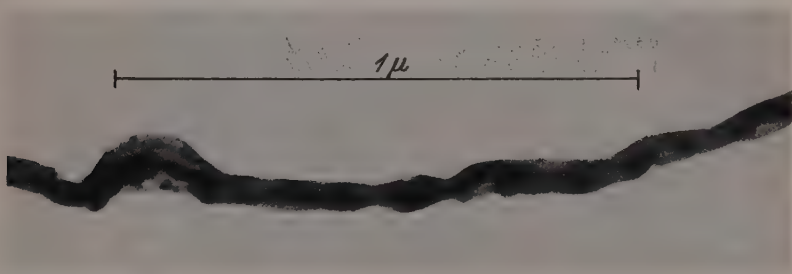


Abb. 1. Elektronenbild einer Einzelfibrille aus einem durch Druck zerstörten β -Polyoxymethylenkristall. (Vergrößerung 75000fach.)

tronenmikroskopisch aufgenommenen Bilde (Abb. 1) einer durch Druckzerstörung erhaltenen Fibrille ein Fibrillendurchmesser von 0.04 bis 0.07μ gegeben ist. An einer stärker mechanisch beanspruchten Stelle tritt noch eine weitere Aufspaltung dieser Fibrille ein. Die Ausmessung der mit 75000facher Vergrößerung gewonnenen Aufnahme läßt erkennen, daß die an dieser Stelle sichtbaren Einzelfäden bis auf Durchmesser von 50 und 100 \AA (5 bis $10 m\mu$) heruntergehen. Es sind also nicht die an der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegenden Fibrillen die kleinsten Aggregationsformen, sondern Bündel von Fadenmolekülen mit 5 bis $10 m\mu$ Durchmesser. Diese Einsicht wird auch durch im folgenden Abschnitt behandelten Laugenabbau der Kristalle bestätigt.

Während STAUDINGER und Mitarbeiter bei lichtmikroskopischer Untersuchung keine Querstruktur der Fibrillen beobachten konnten,

enthält das Elektronenbild (Abb. 1) periodische Dichteunterschiede längs der Faser, die zum Teil mit einer entsprechenden Periode der äußeren Umrandung einhergeht. Eine Druckaufspaltung der Fibrillen senkrecht zur Faserachse wurde jedoch nicht beobachtet.

Die Einwirkung von Laugen auf β -Polyoxymethylenkristalle.

Aus der schon mehrfach erwähnten Arbeit von STAUDINGER und Mitarbeiter ist die lichtmikroskopisch gewonnene Abb. 2 entnommen.



Abb. 2. Lichtmikroskopisches Bild von β -Polyoxymethylenkristallen mit 2·5 norm. NaOH abgebaut. Magnesiumlichtaufnahme in Glycerin. (Vergrößerung 840fach.)
Nach H. und M. STAUDINGER und E. SAUTER.

Dieses Bild zeigt die Struktur, die bei der Einwirkung von 2·5 norm. Natronlauge auf β -Polyoxymethylenkristalle auftritt. Durch einen periodischen Wachstumsprozeß sind offensichtlich die Fibrillen in dem Kristall so angeordnet, daß sie zu Bündeln annähernd gleicher Periode

zusammengefaßt sind. Da durch die Lauge nur die endständigen *OH*-Gruppen der Polyoxymethylendihydrat-Fadenmoleküle in den Fibrillen angegriffen werden, zeichnet sich schon im lichtmikroskopischen

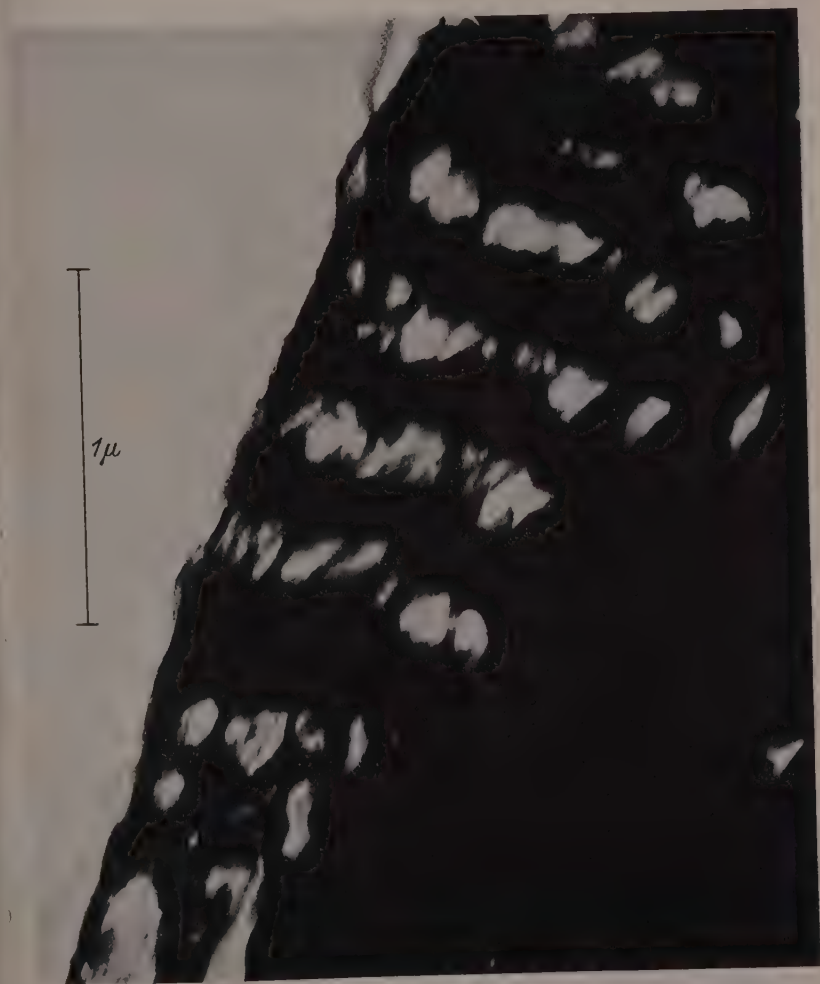


Abb. 3. Elektronenbild des Randbereiches eines β -Polyoxymethylenkristalls, mit 2·5 norm. Natronlauge abgebaut. Die einzelnen Fibrillen, die die Segmente in dem angeätzten Kristall zusammenhalten, sind deutlich sichtbar.
(Vergrößerung 50000fach.)

Bilde die Periode der Fadenmoleküllänge als Querstreifung des Kristalls ab. Sie wurde von H. STAUDINGER zu 0.36μ lichtmikroskopisch bestimmt, jedoch mit der Einschränkung, daß die Werte an der Grenze des Auflösungsvermögens liegen und daher Schlüsse auf den Polymerisationsgrad und das Molekulargewicht (56000) des β -Polyoxymethylenhydrates nur bedingt zulässig sind.

Eine Wabenperiode, die mit 0.36μ vorzüglich mit der entsprechenden Periode in Abb. 2 übereinstimmt, ist auf der mit 75000facher Vergrößerung gewonnenen elektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 3) eines mit 2.5 norm. Natronlauge 3 Stunden lang geätzten β -Polyoxymethylenkristalls zu sehen. Da das vorliegende Bild mit einem Auflösungsvermögen gewonnen ist, das in Bereichen dünnerer Objektschichtdicke fast zwei Größenordnungen über dem Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops liegt, bestätigen sich die schon oben erwähnten STAUDINGERSchen Bestimmungen des Polymerisationsgrades aus der Ätzperiode.

Darüber hinaus bestätigt die Elektronenaufnahme auch die weitere Auffassung STAUDINGERS, daß einzelne Fibrillen mit gegen die Wabenperiode versetzter Periode den Kristall in Längsrichtung durchsetzen und somit den Zusammenhalt angeätzter Kristalle bewirken. Wir sehen schon aus den Unregelmäßigkeiten der Wabenstruktur, daß die Periode der Einzelfibrillen nicht völlig regelmäßig mit der Durchschnittsperiode zusammenfällt¹⁾.

Die feinsten in den Wabenöffnungen wahrnehmbaren Fibrillen, die den Kristall in Achsenrichtung durchziehen, haben wieder Durchmesser von etwa 50 bis 100 \AA , d. h. Durchmesser von einer Größe, die auch in den durch Druckzerstörung erhaltenen Fibrillen beobachtet wurde. Dieser weitgehende Einblick in den morphologischen Aufbau eines kristallisierten hochpolymeren Stoffes kann vielleicht auch Aufschlüsse über die sehr komplizierten Wachstumsvorgänge geben, die sich bei der Bildung dieser Stoffe abspielen. Das Kristallwachstum ist in diesem Fall dadurch charakterisiert, daß sich der Kristall nicht aus fertig gebildeten Molekülen aufbaut, sondern es erfolgt mit dem Aufbau der Hauptvalenzkette der Fadenmoleküle auch gleichzeitig

¹⁾ Bei einer solch unregelmäßigen Struktur der Kristalle halten wir die von STAUDINGER benutzte Bezeichnung β -Polyoxymethylen-, „Einkristall“ nicht für treffend, da der Begriff Einkristall eine andere physikalische Bedeutung hat. Die vorliegenden Kristalle sind als Realkristalle mit sehr starken Baufehlern anzuspprechen.

die räumliche Anordnung der wachsenden Moleküle in Molekülpaketen von 5 bis $10\text{ m}\mu$ und in Fibrillen von $0\cdot04$ bis $0\cdot6\text{ }\mu$ Durchmesser.

Ein Objekt, das nach 12stündiger Abbauzeit mit $2\cdot5$ norm. Natronlauge untersucht wurde, zeigt Abb. 4 in 100000facher Vergrößerung. In der Mitte des Bildes sehen wir am Ende einer Faser die Stümpfe von Molekülbündeln, die mit einer außerordentlich regelmäßigen Periode von 150 \AA nebeneinander liegen. Die Stümpfe liegen am Ende einer offenbar ziemlich dünnen Fibrille und werden daher nicht durch darüber- und darunterliegende Objektportionen verdeckt. Schon dicht neben dieser Objektstelle, im Bilde rechts, sind wesentlich größere Objektdicken gegeben, und wir sehen hier an Stelle des wohldefinierten Kammes nur einen Saum. Die Größe des Durchmessers der an den Stümpfen beobachteten Molekülbündel ergab bei den aus röntgenographischen Untersuchungen bekannten Abmessungen des Querschnittes eines Fadenmoleküls, daß hier ungefähr einige 100 Einzelfadenmoleküle gebündelt sein müssen.



Abb. 4. Stark angeätzte β -Polyoxymethylenkristalle, mit in der Bildmitte sichtbaren periodisch angeordneten Stümpfen von Molekülbündeln.
(Vergrößerung 100000fach.)

Zur Methodik der elektronenmikroskopischen Untersuchung.

Die verschiedenen hier abgebildeten Objekte wurden nach sorgfältiger Waschung freitragend über die Öffnung der Objektträgerblende des Elektronenmikroskops gelegt. Innere Strukturen sind bei Objektschichten der hier vorliegenden Dichte nur wahrnehmbar, wenn die Objektschichtdicke die Größenordnung von $0\cdot1\text{ }\mu$ nicht wesentlich übersteigt. Aus diesem Grunde sehen wir solche bauliche Feinheiten auf den Bildern nur in solchen Objektzonen, wo zufällig günstige Dickenverhältnisse bestehen. Das Ziel der übermikroskopischen Präpariertechnik muß es jedoch sein, systematisch günstige Schichtdicken herbeizuführen. Als ein hierfür geeigneter Weg soll die Keil-

schnittmethode¹⁾ erwähnt werden, die Mikrotomschnitte bis herab zu 0.1μ zu erreichen gestattet.

Hervorragend geeignet zur Untersuchung dünnster Fäden und schließlich auch feinsten Aufspaltungen an Fadenenden ist die über-



Abb. 5. Dunkelfeldbild eines feinen Endfadens von β -Polyoxymethylen.
(Vergrößerung 40000fach.)

mikroskopische Dunkelfeldmethode, die durch das Universal-Elektronenmikroskop realisiert worden ist. Ein mit diesem Mikroskop in 40000-facher Vergrößerung erhaltenes Dunkelfeldbild eines feinen Endfadens von ungeätzttem β -Polyoxymethylen bringt Abb. 5. Auch auf diesem Bilde ist wieder die knollige Struktur zu sehen, die schon in Abb. 1 aufgefallen war.

Die verschiedenen aufgenommenen Objekte besitzen auch in Richtung der Mikroskopachse eine Ausdehnung, die groß ist gegen das Auflösungsvermögen des Mikroskops. Daß auch diese Objektbereiche im Bilde scharf erscheinen, ist der großen Tiefenschärfe des Elektronenmikroskops zu verdanken, die 100 bis 1000mal größer ist als die relative Tiefenschärfe des Lichtmikroskops. Infolge dieser großen Tiefenschärfe liefern übermikroskopische Stereobilder,

deren Aufnahme erstmalig durch das Universal-Elektronenmikroskop ermöglicht wurde, den ganzen räumlichen Aufbau des Objektes. Für räumlich ausgedehnte Gebilde nach Art des in Abb. 3 dargestellten Objektes bedeutet die Hinzunahme des stereoskopischen Verfahrens,

¹⁾ M. v. ARDENNE, Die Keilschnittmethode, ein Weg zur Herstellung von Mikrotomschnitten mit weniger als 10^{-3} mm Stärke für elektronenmikroskopische Zwecke. Z. wiss. Mikroskopie 56 (1939) 8, H. 1.

wie an anderer Stelle¹⁾ gezeigt wird, eine wesentliche Erleichterung bei der Erforschung der wahren Feinstruktur.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Schaffung des bei der vorliegenden Arbeit benutzten Universal-Elektronenmikroskops durch Bereitstellung von Mitteln entscheidend gefördert. Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Professor THIESSEN, danken die Verfasser für das besondere, der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

¹⁾ M. v. ARDENNE, Stereovermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Naturwiss. 28 (1940) (im Druck).

Autorenregister von Band 45.

- V. ARDENNE und BEISCHER, Untersuchung des Feinbaues hochmolekularer Stoffe mit dem Universal-Elektronenmikroskop. 1. Mitteilung: Der Aufbau von β -Polyoxymethylenkristallen 465.
- BALLAUS und WAGNER, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 109: Pentaerythrit und verwandte Molekülformen 165.
- — Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 112: Freie Drehbarkeit V (Isobutyl- und Propylenoxydderivate) 272.
- BANDOW, Über die Absorptionsspektren organischer Stoffe in Phosphorsäure und in Schwefelsäure verschiedener Konzentration 156.
- BEISCHER siehe V. ARDENNE.
- BREITENBACH, Über die Primärreaktion der thermischen Polymerisation des Styrols. (Eine Bemerkung zu der Arbeit von G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN: Die thermische Polymerisation von Styrol in verschiedenen Lösungsmitteln) 101.
- DINGLINGER siehe SCHULZ.
- DREISCH und KALLSCHEUER, Die Absorption anorganischer Farbsalzlösungen im nahen Ultrarot 19.
- DÜHRKOP siehe KUHN.
- DUNKEN, Über die stöchiometrische Assoziation von Dipolmolekülen in Lösungen 201.
- EUCKEN und KROME, Die Ausgestaltung der Wärmeleitfähigkeitsmethode zur Messung der Molwärme sehr verdünnter Gase durch gleichzeitige Bestimmung des Akkommodationskoeffizienten 175.
- GEFFCKEN und KRUIS, Die Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen. Teil 1. Über ein neuartiges Spektralinterferometer-Verfahren zur Präzisionsbestimmung des Brechungsindex zwischen 1μ und 0.2μ 411.
- siehe KRUIS.
- GÖTTE, Das Verhalten des Eisen(III)hydroxyds, untersucht nach der Emaniermethode. II. Mitteilung. Über den Einfluß geringer Mengen Kieselsäure 216.
- GOUBEAU, Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins. III. Das RAMAN-Spektrum des Hydrazins 237.
- HOYER, Ultrarotuntersuchungen über Wasserstoffbrücken 389.
- HUSEMANN siehe SCHULZ.
- JOST und WIDMANN, Über die Diffusion von Wasserstoff und von Deuterium in Palladium. II. 285.
- KALLSCHEUER siehe DREISCH.
- KOHLRAUSCH und WAGNER, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 108: Der spektrale Übergang $XY_4 \rightarrow XZ_4$; Berichtigung 93.
- — Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 110: Stickstoffkörper XVII (Thioacetamid und Thioharnstoff) 229.
- und REITZ, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 111: Gesättigte heterocyclische Verbindungen 249.

- KRAUSS und SCHULEIT, Über die katalytische Ammoniakoxydation bei kleinen Drucken an Platin und Legierungen des Platins mit Rhodium und Ruthenium 1.
- KROME siehe EUCKEN.
- KRUIS und GEFFCKEN, Die Dispersion von Flüssigkeiten und Lösungen. Teil 2. Die Dispersion des Wassers im Sichtbaren und Ultraviolett 439.
- siehe GEFFCKEN.
- KÜCHLER und PICK, Eine Nachprüfung der Quantenausbeute der Hydrolyse von Monochloressigsäure 116.
- KUHN, DÜHRKOP und MARTIN, Anisotropie der Lichtabsorption gelöster Moleküle im elektrischen Feld 121.
- MARTIN siehe KUHN.
- PERSON siehe PLÖTZE.
- PICK siehe KÜCHLER.
- PLÖTZE und PERSON, Die Kristallitorientierung in Fasercellulosen 193.
- RADINGER und WITTEK, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 113: Freie Drehbarkeit VI: *n*- und *i*-Propylderivate 329.
- REITZ siehe KOHLRAUSCH.
- RÜDORFF, Kristallstruktur der Säureverbindungen des Graphits 42.
- SCHÄFER, Die thermischen und calorischen Differenzeffekte des Ortho- und Parawasserstoffes. (Zugleich Entgegnung auf eine Bemerkung von COHEN und UREY zu einer früheren Arbeit des Verfassers zum gleichen Thema) 451.
- SCHULEIT siehe KRAUSS.
- SCHULZ, DINGLINGER und HUSEMANN, Über die Primärreaktion der thermischen Polymerisation des Styrols. Eine Erwiderung zu der voranstehenden Bemerkung von BREITENBACH 105.
- Erwiderung zu den Bemerkungen von BOISSONNAS und K. H. MEYER über die Arbeiten des Verfassers 110.
- SUESS, Chemische Prozesse beim Einfang von Neutronen durch Brom. Das Verhalten von Äthylbromid beim Radioaktivieren in der Gasphase und die Reaktion der gebildeten aktiven Bromteilchen mit Acetylen 297.
- Das Verhalten von Bromwasserstoff bei Bromkernprozessen 312.
- UEBERREITER, Über das Einfrieren normaler Flüssigkeiten und Flüssigkeiten mit „fixierter“ Struktur wie Kautschuk und Kunstharze 361.
- WAGNER, Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 107: Methylenderivate 69.
- Studien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 114: Freie Drehbarkeit VII: Methylierte Methanderivate mit starrer Kette 341.
- siehe BALLAUS.
- siehe KOHLRAUSCH.
- WANG, Über die Dipolmomente und innermolekulare Assoziation von mehrwertigen Alkoholen 323.
- WIDMANN siehe JOST.
- WIETIG, Über Diffusion in Ionenkristallen 374.
- WITTEK siehe RADINGER.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.